

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS-VI

par

Monsieur RAZAFINDRAKOTO Edmond

pour obtenir le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la thèse :

**CONTRIBUTION AUX DETERMINATIONS THEORIQUES
DES CONSTANTES D'ECRAN MAGNETIQUE
EN THEORIE DU CHAMP AUTO-COHERENT**

Soutenue le 21 Décembre 1971 devant la Commission d'Examen :

MM. DAUDEL *Président*

GUY *Examineurs*

TILLIEU

BRATOS

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS-VI

par

Monsieur RAZAFINDRAKOTO Edmond

pour obtenir le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la thèse :

**CONTRIBUTION AUX DETERMINATIONS THEORIQUES
DES CONSTANTES D'ECRAN MAGNETIQUE
EN THEORIE DU CHAMP AUTO-COHERENT**

Soutenue le 21 Décembre 1971 devant la Commission d'Examen :

MM. DAUDEL *Président*

GUY *Examineurs*

TILLIEU

BRATOS

THESE DE DOCTORAT ETAT 22 SCIENCES PHYSIQUES

1921

A L'UNIVERSITE PARIS-VI

1921

Monsieur KAZEM HANAFI

Président du Jury

Président du Jury

CONSTITUTION AUX DETERMINATIONS TECHNIQUES

DES CONSTANTES D'EQUATION MAGNETIQUE

EN THEORIE DU CHAMP AUTO-CONJUGUE

Par M. KAZEM HANAFI

M. DUBOIS

M. DUBOIS

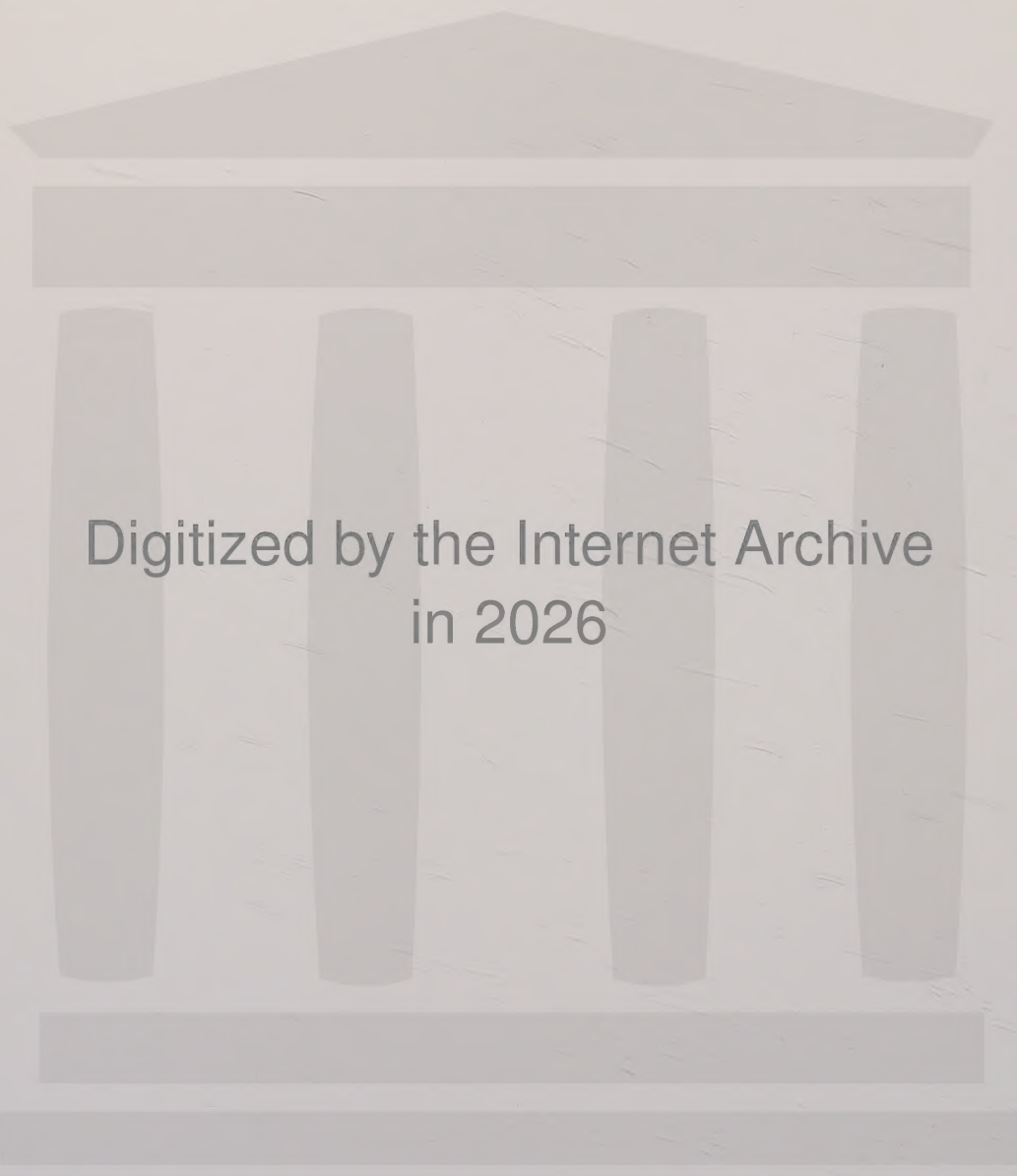
M. DUBOIS

M. DUBOIS



CONTRIBUTION AUX DETERMINATIONS THEORIQUES
DES CONSTANTES D'ECRAN MAGNETIQUE
EN THEORIE DU CHAMP AUTO - COHERENT

A MON PAYS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556020_0019

Ce travail a pu être mené à son terme grâce à une bourse-thèse que le Commissariat à l'Energie Atomique m'a accordée en ma qualité d'enseignant à la Faculté des Sciences de l'Université de Madagascar. Que la Direction de cet Organisme trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance et l'expression de mes vifs remerciements

Les recherches exposées dans la présente thèse ont été réalisées dans un premier temps (années universitaires 1966-1970), au Laboratoire de Physique Moléculaire Théorique de la Faculté des Sciences de Paris. Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance et toute ma gratitude à Monsieur le Professeur J. GUY pour l'amabilité qu'il a eue de m'y accueillir parmi ses chercheurs et pour la bienveillante sollicitude qu'il m'a témoignée en assurant la direction de ce travail.

Ces recherches ont été ensuite poursuivies et achevées pendant l'année universitaire 1970-1971 au Laboratoire de Physique Théorique des Liquides de l'Université PARIS-VI. J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur S. BRATOS, Directeur de ce Laboratoire, pour les encouragements qu'il m'a constamment prodigués et pour l'aide qu'il m'a apportée.

Je voudrais aussi adresser ma respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur R. DAUDEL, à qui je dois beaucoup pour son enseignement, pour l'honneur qu'il me fait d'accepter la Présidence du Jury.

J'y associe également Monsieur le Professeur J. TILLIEU qui a bien voulu s'intéresser à ce travail et m'a fait l'honneur de l'examiner et de le juger.

Que mes collègues du Laboratoire de Physique Moléculaire Théorique, plus particulièrement Messieurs B. MANGEOT et Y. BOUTEILLER ainsi que Mesdames F. JOLY et B. BRAMI, qui ont créé une ambiance propice à un travail fécond ayant permis l'aboutissement de cette thèse, trouvent ici l'expression de mes remerciements chaleureux.

Enfin, je tiens à adresser ma vive gratitude aux Assistants Techniques et aux Techniciens du C.I.R.C.E. (C.N.R.S. - ORSAY III) et à ceux de l'Atelier d'Informatique (Université PARIS VI) pour le précieux concours qu'ils m'ont apporté lors du passage de mes programmes sur IBM-360 et sur CII-10700.

C.I.R.C.E. : Centre Inter-Discipline Régional de Calcul Electronique

T A B L E D E S M A T I E R E S

	Page
. INTRODUCTION - GENERALITES	1
- Etat des travaux antérieurs	2
- But du présent travail	3
P R E M I E R E P A R T I E	
DETERMINATION DES CONSTANTES D'ECRAN MAGNETIQUE EN THEORIE DU CHAMP AUTO-COHERENT	5
A/. <u>APPROXIMATION DU CHAMP AUTO-COHERENT D'HARTREE-FOCK</u>	6
B/. <u>CONDITIONS D'OBTENTION DES RELATIONS D'ADDITIVITE DES CONSTANTES D'ECRAN A PARTIR D'ORBITALES DE SYMETRIE</u>	9
I.- <u>DANS LE CADRE DE LA METHODE VARIATIONNELLE PROPOSEE PAR GUY ET TILLIEU</u>	9
1. Séparabilité de l'équation du système en système d'équations découplées	10
2. Formules additives des constantes d'écran	11
II.- <u>DANS LE CADRE DE LA METHODE PERTURBEE D'HARTREE-FOCK</u>	12
1. Réduction de l'équation du système en système d'équations découplées	13
2. Formules additives des constantes d'écran	16
3. Portée et limites de cette méthode	17
C/. <u>DETERMINATION DES CONSTANTES D'ECRAN MAGNETIQUE DANS LE CADRE DE LA METHODE PERTURBEE D'HARTREE-FOCK A PARTIR D'ORBITALES LOCALISEES</u>	19
I.- <u>ETUDE GENERALE</u>	20
II.- <u>ETUDE CRITIQUE DU SYSTEME D'EQUATIONS COUPLEES</u>	22
a) Introduction d'un terme correctif dans l'équation de perturbation correspondant au cas où $n_A = 1$	22

- Traitement de l'orbitale " π " éthylnique :	29
solution du type "rotatif"	
- Traitement de l'orbitale " σ " de l'hydrogène :	30
solution du type "répulsif"	
- Remarque sur la transformation de jauge	31
b) Extension au cas où $n_A \neq 1$ et incidence du	32
terme supplémentaire A sur l'énergie	
1. Conséquences sur le calcul des constantes d'écran	33
2. Conséquences sur le calcul des susceptibilités	33
magnétiques	
D/. <u>ELABORATION DE LA SYSTEMATIQUE ADDITIVE DES CONSTANTES</u>	36
<u>D'ECRAN MAGNETIQUE</u>	
I.- <u>CHOIX DES FONCTIONS ϕ_j^0 DE L'ETAT FONDAMENTAL</u>	36
II.- <u>CHOIX DES FONCTIONS DE VARIATION DU PREMIER ORDRE ϕ_j^1</u>	38
1. Cas où $\vec{K}$ est perpendiculaire à la ligne des noyaux	39
2. Cas où $\vec{K}$ est parallèle à la ligne des noyaux	40
D E U X I E M E P A R T I E	
VALEURS DES CONSTANTES D'ECRAN MAGNETIQUE CALCULEES	41
COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX	
A/. <u>PRINCIPE DU CALCUL DES CONSTANTES D'ECRAN</u>	42
I.- <u>FORMULES CONDUISANT A $\overline{\sigma}_k$</u>	42
II.- <u>SIMPLIFICATION INTRODUITE PAR LA SYMETRIE CYLINDRIQUE</u>	43
1er cas : ϕ_j^0 est une orbitale de type " σ "	44
2ème cas : ϕ_j^0 est une orbitale de type " π "	44
III.- <u>METHODE D'OBTENTION DE $\overline{\sigma}_k$</u>	45

B/. <u>VALEURS CALCULEES DE CONSTANTES D'ECRAN</u>	50
1. Hydrogène moléculaire	50
2. Méthane	52
3. Ethane	53
4. Propane et isobutane	60
5. Acétylène	62
6. Ethylène	65
C/. <u>DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS</u>	68
1. Diagramme d'isoécran de H_2	68
2. Déplacements chimiques par rapport à CH_4	70
3. Structure moléculaire	77
D/. <u>MOLECULE BH</u>	79
I.- <u>INTRODUCTION</u>	79
II.- <u>PRINCIPES GENERAUX DES CALCULS</u>	81
1. Calcul de la constante d'écran	81
2. Calcul de la susceptibilité magnétique	83
3. Calcul du moment dipolaire	84
III.- <u>RESULTATS ET DISCUSSION</u>	85
CONCLUSION GENERALE	93
BIBLIOGRAPHIE	96

I N T R O D U C T I O N

G E N E R A L I T E S

Une des principales raisons {1}, qui ont conduit à formuler l'hypothèse d'une additivité des constantes d'écran magnétique en R.M.N. tient à la similitude apparente existant entre les équations utilisées pour déterminer le tenseur des susceptibilités magnétiques et les équations conduisant au tenseur des constantes d'écran magnétique. Or, il est bien connu que les susceptibilités magnétiques peuvent être données avec une précision le plus souvent de l'ordre de 1% à partir des systématiques magnéto-chimiques d'origine expérimentale dont PASCAL {2} a été l'initiateur. Selon cet auteur, les susceptibilités sont obtenues par sommation d'incrémentes associés aux atomes, aux liaisons ou aux accidents de structure, incréments préalablement déterminés par l'application des règles d'additivité à un nombre suffisant de molécules de référence.

Cette similitude entre les équations relatives au problème des susceptibilités magnétiques et celles relatives à l'effet δ suggèrent la recherche des relations d'additivité applicables aux constantes d'écran magnétique. Toutefois, le problème devient plus complexe dans le cas des constantes d'écran, où l'on doit faire intervenir les positions relatives des différents noyaux. Il en résulte qu'une liaison n'est plus caractérisée par un incrément unique, mais par une fonction de point, définissant en quelque sorte un effet δ partiel associé à cette liaison.

Il convient de souligner que c'est dans cette distinction que réside un des principaux intérêts portés au calcul des constantes d'écran magnétique. Puisque cette fonction de point ne peut être déterminée que théoriquement, il n'est plus possible d'élaborer une systématique additive d'origine expérimentale. Par contre, si nous étions capables de calculer des constantes d'écran avec une précision comparable aux valeurs expérimentales tout en préservant un caractère additif aux constantes d'écran magnétique, nous disposerions d'un outil puissant pour confirmer ou infirmer des structures de molécules complexes.

Etat des travaux antérieurs

Il convient de souligner que POPLE {3} a élaboré une systématique qui montrait que les constantes d'écran se composaient de parties additives.

STEPHEN {4}, suivant les grandes lignes d'une méthode variationnelle proposée par TILLIEU et GUY {5} pour le problème des susceptibilités magnétiques, a obtenu des relations additives pour les formules des constantes d'écran à condition d'utiliser un produit simple d'orbitales moléculaires pour représenter l'état fondamental de la molécule.

Dans le cadre de ce formalisme, F. CABARET-JOLY {6} a délimité les techniques de calcul utilisables pour atteindre la constante $\bar{\sigma}$ caractérisant la constante d'écran magnétique en tout point d'une molécule. Les résultats obtenus pour une série de molécules organiques à couche fermée ne sont cependant pas concluants, quand on les confronte aux données expérimentales. Le Tableau I, indiquant notamment les positions relatives des raies de résonance protonique, met en évidence les désaccords avec l'expérience.

MUSHER {7} a également démontré suivant une procédure différente basée sur la méthode de double perturbation dans le cadre du champ auto-cohérent d'Hartree-Fock, que l'on a bien des relations d'additivité à la condition de négliger la non-localité des opérateurs d'Hartree-Fock du premier ordre. Cet auteur n'a effectué des calculs que sur des molécules diatomiques et émet des réserves quant à l'intérêt d'étendre les calculs à des molécules plus complexes.

But du présent travail

Le but du présent travail est d'élaborer une systématique additive des constantes d'écran en R.M.N. dans le cadre de la théorie du champ auto-cohérent d'Hartree-Fock. Les critères exigés pour une telle systématique sont la souplesse d'emploi et une confrontation avec les résultats expérimentaux aussi précise que possible.

La mise en place de cette systématique est menée à bien à l'aide de la méthode des équations perturbées d'Hartree-Fock appliquées à partir des spinorbitales localisées déduites des spinorbitales canoniques d'Hartree-Fock, suivant la procédure de localisation préconisée par EDMISTON et RUEDENBERG {8} ou mise au point par MURRELL et coll. {9}.

On obtient une relation additive d'après laquelle la constante d'écran magnétique se déduit des valeurs partielles attachées aux diverses spinorbitales localisées. La détermination de ces valeurs partielles nécessite la connaissance des fonctions perturbées du premier ordre qui sont déduites à partir de blocs d'équations couplées ; ces blocs correspondent à un découpage de la molécule en sous-systèmes qui s'apparentent aux loges introduites par DAUDEL.

Une part essentielle du travail réside dans la résolution de ces différents systèmes d'équations.

Une étude critique basée sur deux méthodes d'approche élaborées à partir des spinorbitales canoniques Hartree-Fock révèle que l'importance de la perturbation au premier ordre du potentiel d'échange sous l'action du champ magnétique est en relation étroite avec le degré de validité de l'approximation d'un trou de Fermi moyen pour chacune des spinorbitales : nous affinons cette approximation en considérant un trou de Fermi moyen au niveau de chaque bloc d'orbitales localisées et on démontre alors que cette correction du potentiel peut être négligée.

Un examen critique de la relation que l'on peut déduire de l'équation de perturbation correspondant à un système ne renfermant qu'une spinorbitale révèle que nous ne sommes nullement assurés d'obtenir des solutions qui répondent aux conditions de la Mécanique Quantique. Cette relation présente un défaut de coercivité que nous convenons de corriger par l'introduction d'un terme supplémentaire, lequel est défini de façon à assurer une coercivité au sens d'Aronszian.

Les conséquences qui découlent de l'introduction de ce terme sont doubles :

- obtention sur deux cas (liaison " σ " de la molécule H_2 , et liaison " π " de l'éthylène) des solutions qui traduisent parfaitement la perturbation due au champ magnétique (on doit souligner la levée de divergence dans le cas de la liaison " π " éthylénique) ;
- apparition dans l'énergie d'un terme supplémentaire de contribution paramagnétique.

Cette contribution n'influe pas dans la détermination des constantes d'écran en raison du recouvrement très faible des fonctions perturbées par les deux champs magnétiques, l'un externe, l'autre provenant du moment magnétique du proton actif. Elle joue par contre un rôle prépondérant dans la détermination des susceptibilités diamagnétiques.

A la lumière des arguments contradictoires avancés pour expliquer les cas expérimentaux du paramagnétisme indépendant de la température pour des molécules à couche fermée, il ressort que le bilan énergétique dans le cadre de la méthode de perturbation (ou de variation) sous-estime la contribution paramagnétique. Ce défaut est ainsi corrigé par l'introduction de cette nouvelle contribution.

Tenant compte de ce terme supplémentaire, il nous est possible de définir des solutions analytiques pour des blocs à structure élémentaire et même complexe. Ces solutions dérivent de celles obtenues pour la liaison " σ " de H_2 et la liaison

P R E M I E R E P A R T I E

DETERMINATION DES CONSTANTES

D'ECRAN MAGNETIQUE

EN THEORIE DU CHAMP AUTO - COHERENT

A/. APPROXIMATION DU CHAMP AUTO-COHERENT D'HARTREE-FOCK

L'approximation du champ auto-cohérent de HARTREE-FOCK permet de représenter l'état fondamental $\sum$ d'une molécule (de moment magnétique électronique permanent nul et de spin électronique nul) par une fonction propre Ψ^0 réelle définie, pour une configuration d'équilibre des noyaux, par le déterminant de Slater :

$$(1) \quad \Psi^0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \cdot \det |\phi_j^0|$$

où les ϕ_j^0 sont les spinorbitales de symétrie, solutions des équations simultanées d'HARTREE-FOCK :

$$(2) \quad F(1)\phi_j^0(1) = (H(1) + G_j(1))\phi_j^0(1) = \epsilon_j^0\phi_j^0(1)$$

$$\text{où} \quad H(1) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \sum_{\ell} Z_{\ell} \frac{e^2}{r_{\ell 1}}$$

$$G_j(1) = \sum_j J(1) - K_j(1)$$

J et K_j sont respectivement les potentiels coulombiens et d'échange, ces derniers se présentant sous la forme :

$$(2 \text{ bis}) - K_j(1) = -e^2 \sum_{k=1}^N \int \frac{\phi_k^{0*}(2) \phi_j^{0*}(1) \phi_j^0(2) \phi_k^0(1)}{\phi_j^{0*}(1) \phi_j^0(1)} \cdot \frac{d\tau}{r_{12}}$$

N représente le nombre total (pair) d'électrons présents dans la molécule.

En désignant par $\rho_+(M)$ et $\rho_-(M)$ les densités électroniques dans l'espace à trois dimensions respectivement associées aux électrons de spin $+\frac{1}{2}$ et de spin $-\frac{1}{2}$, nous savons que chacune des équations (2) peut être interprétée comme une équation aux dérivées partielles analogue à l'équation de Schrödinger décrivant le mouvement d'un électron unique dans le champ dérivant du potentiel créé par les divers noyaux et par une distribution de charges continues négatives. Cette dernière distribution présente une densité égale à $\{\rho_+(2) + \rho_-(2)\}$ qu'il convient de corriger en vue de l'évaluation des interactions coulombiennes par addition d'un terme désigné par Slater sous le nom de "densité de charge d'échange" :

$$(3) \quad f_j(1,2) = - \sum_{k=1}^N \frac{\phi_j^{\circ\bar{k}}(1) \phi_j^{\circ}(2) \phi_k^{\circ\bar{k}}(2) \phi_k^{\circ}(1)}{\phi_j^{\circ\bar{k}}(1) \phi_j^{\circ}(1)}$$

Le symbole $\sum'$ indique que la sommation doit être effectuée seulement sur les spin-orbitales k présentant la même fonction de spin que la spinorbitale j .

Deux remarques peuvent être faites du point de vue de la signification physique de ce terme correctif :

a) Il nous indique que les charges négatives agissant sur l'électron (1) correspondent à $(N - 1)$ charges élémentaires et non N . La vérification de cette proposition est immédiate par examen de l'intégration :

$$\int f_j(1,2) d\tau_2 = -1$$

b) Il traduit également le fait que deux électrons de spins identiques ont une moindre probabilité de présence simultanée dans un faible volume τ que deux électrons de spins opposés (trous de Fermi).

Ce terme dépendant explicitement de la spinorbitale j , il en découle que les trous de Fermi pour les diverses spinorbitales ne sont pas identiques. SLATER [11] suggère que l'écart existant entre deux valeurs de (3) pour les j différentes et un même couple de points (1) et (2) soit faible, étant donné l'égalité $\rho_+(M) = \rho_-(M)$ et la faible extension de volume de ces trous de Fermi. Il est ainsi amené à remplacer (3) par une valeur moyenne effectuée sur tous les états partiels j et, par la substitution de cette nouvelle valeur dans (2), transforme le système couplé de N équations (2) en un système de N équations indépendantes de la forme :

$$(4) \quad (H(1) + J(1) - \overline{K(1)}) \phi_j^{\circ}(1) = \epsilon_j^{\circ}(1) \phi_j^{\circ}(1) \quad \text{pour } j = 1, \dots, N$$

où

$$(5) \quad \overline{K(1)} = \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^N \int \frac{\phi_k^{\circ}(1) \phi_k^{\circ\bar{k}}(2) \phi_i^{\circ\bar{k}}(1) \phi_i^{\circ}(2)}{\sum_i \phi_i^{\circ\bar{k}}(1) \phi_i^{\circ}(1)} \cdot \frac{d\tau}{r_{12}}$$

La constante d'écran magnétique associée à une molécule possédant un noyau actif et soumise à l'action d'un champ magnétique uniforme, est obtenue par comparaison de l'énergie classique :

$$(6) \quad E = E_0 - (1 - \vec{\sigma}) \vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{H}}$$

et de l'expression quantique analogue :

$$(7) \quad E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

où il convient de prendre :

$$(8) \quad H = \frac{1}{2m} \sum_k \left[\vec{p}_k - \frac{e}{c} (\vec{A}_{k1} + \vec{A}_{k2}) \right]^2 + V - \vec{\mu} \cdot \vec{\mathcal{H}}$$

avec :

$$\vec{A}_{k1} = \frac{1}{2} (\vec{\mathcal{H}} \times \vec{r}_k) \quad \text{et} \quad \vec{A}_{k2} = \frac{\vec{\mu} \times \vec{r}_k}{r_k^3}$$

$\vec{A}_{k1}$ et $\vec{A}_{k2}$ désignent respectivement les potentiels-vecteurs pour le $k^{\text{ème}}$ électron associés au champ magnétique extérieur $\vec{\mathcal{H}}$ et au champ magnétique produit par le moment nucléaire $\vec{\mu}$. Ces deux expressions correspondent à une molécule à configuration nucléaire invariante.

La fonction propre Ψ , représentative de l'état fondamental d'une molécule diamagnétique en présence du champ se présente sous la forme du produit antisymétrisé de spinorbitales :

$$(9) \quad \Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{dét} | \phi_j |$$

où les ϕ_j sont les spinorbitales provenant de la perturbation des spinorbitales de l'état fondamental ϕ_j^0 qui sont solutions des équations (2) ou (4) et qui sont adaptées à la perturbation en cas de dégénérescence. Nous conviendrons de nous limiter au cas où les ϕ_j^0 peuvent être prises réelles pures.

B/. CONDITIONS D'OBTENTION DES RELATIONS D'ADDITIVITE
DES CONSTANTES D'ECRAN MAGNETIQUE
A PARTIR D'ORBITALES DE SYMETRIE

I.- DANS LE CADRE DE LA METHODE VARIATIONNELLE PROPOSEE
PAR GUY ET TILLIEU

Les spinorbitales perturbées ϕ_j sont prises de la forme :

$$(10) \quad \phi_j = \phi_j^0 \left[1 + \hat{\mathcal{H}} \vec{g}_j + \hat{\mu} \vec{f}_j + \dots \right]$$

En raison des caractères antagonistes de Ψ^0 et de l'opérateur de perturbation H^1 du premier ordre, l'un réel, l'autre imaginaire pur, il est immédiat de démontrer que les fonctions $\vec{g}_j$ et $\vec{f}_j$, qui dépendent des coordonnées $\vec{r}_j$, peuvent être prises imaginaires pures. Dans ces conditions, nous pouvons poser :

$$(11) \quad \hat{\mathcal{H}} \vec{g}_j + \hat{\mu} \vec{f}_j = i \frac{\pi e}{hc} \left[\hat{\mathcal{H}} \vec{G}_j + \hat{\mu} \vec{F}_j \right]$$

En substituant (11) dans l'expression de ϕ_j en (10), et par un développement limité au premier ordre en $\hat{\mathcal{H}}$ et $\hat{\mu}$ de (9), il vient :

$$(12) \quad \Psi = \Psi^0 \left[1 + i \frac{\pi e}{hc} (\hat{\mathcal{H}} \vec{G} + \hat{\mu} \vec{F}) \right]$$

avec :

$$\vec{G} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_j \sum_P \frac{(-1)^P \phi_1^0(1) \dots \phi_j^0(j) \vec{G}_j(j) \dots \phi_N^0(N)}{\Psi^0}$$

et une formule analogue pour $\vec{F}$.

A partir de (6), (7) et (12), nous sommes conduits à une expression des composantes du tenseur symétrique de second rang $\vec{\sigma}$ qui est de la forme :

$$(13) \quad \sigma_{uv} = \sigma_{vu} = \frac{e^2}{4mc^2} \sum_k 2 \int \Psi^{02} \frac{r_k^2 \delta_{uv} - u_k v_k}{r_k^3} d\tau$$

$$+ \frac{1}{2} \int \Psi^{02} \left[\overrightarrow{\text{grad}}_k G_v \overrightarrow{\text{grad}}_k F_u + \overrightarrow{\text{grad}}_k F_v \overrightarrow{\text{grad}}_k G_u \right] d\tau$$

$$- \frac{1}{2} \int \Psi^{02} \left[2 \frac{(\vec{r}_k \times \vec{\nabla}_k)_u}{r_k^3} G_v + (\vec{r}_k \times \vec{\nabla}_k)_v F_u \right.$$

On peut donc mettre σ_{uv} sous la forme suivante :

$$\sigma_{uv} = \int \mathcal{F} (G_u, G_v, \overrightarrow{\text{grad}} G_u, \overrightarrow{\text{grad}} G_v, \dots) d\tau$$

Cette fonctionnelle est rendue extrême par application des équations d'Euler, et des conditions obtenues sur $\vec{F}$ et $\vec{G}$, nous retiendrons seulement celle relative à $\vec{G}$, qui suffit à la détermination de $\vec{\sigma} \{6\}$:

$$(14) \quad \sum_k \text{div} (\Psi^2 \overrightarrow{\text{grad}}_k G_u) = \sum_k (\vec{r}_k \times \vec{\nabla}_k)_u \Psi^2$$

Il convient de signaler que l'obtention de cette équation dépendant de $3N$ coordonnées, implique que Ψ^0 est la solution exacte de :

$$H^0 \Psi^0 = E^0 \Psi^0$$

Nous pouvons noter que la méthode de perturbation appliquée à l'équation :

$$H\Psi = E\Psi$$

conduit également à l'équation (14).

1. Séparabilité de (14) en un système de N équations découplées

La fonction Ψ^0 n'étant pas connue rigoureusement, nous sommes dans l'obligation d'approcher notre problème en substituant Ψ^0 dans (14) par le $\Psi^{\text{appr.}}$ déterminé dans le cadre de la méthode du champ auto-cohérent d'Hartree-Fock. Dans ces conditions, il a été démontré {10} que l'équation d'Euler (14) peut se transformer en un système de N équations monoélectroniques, portant chacune sur une seule fonction inconnue partielle G_{ku} de la forme :

$$(15) \quad \text{div} (\phi_j^2 \overrightarrow{\text{grad}}_k G_{ju}(k)) = (\vec{r}_k \times \vec{\nabla}_k)_u \phi_j^2 \quad j = 1, \dots, N$$

à la condition expresse d'utiliser les spinorbitales non perturbées ϕ_j^0 , solutions des équations d'Hartree-Fock modifiées par Slater (4).

Dans le cas où les ϕ_j^0 sont solutions des équations (2), cette séparabilité n'est rendue possible que si l'on admet que l'écart entre les potentiels d'Hartree-Fock non locaux et le potentiel moyen de Slater est suffisamment faible pour qu'on puisse considérer les produits $\phi_j^0 G_{ju} (K - K_k)$ pour tout k comme des grandeurs du second ordre et par conséquent négligeables.

2. Formules additives des constantes d'écran

En supposant que la condition (14) est vérifiée par la fonction $\vec{G}$ dépendant des $3N$ coordonnées, indépendamment du fait que les fonctions $\vec{G}_j$ monoélectroniques sont résolues à l'aide d'un système d'équations découplées ou non, nous sommes conduits à une expression des composantes σ_{uv} de la forme :

$$\begin{aligned}
 \sigma_{uv} = \sigma_{vu} = \frac{e^2}{4mc^2} & \left\{ \langle \psi^\circ | 2 \sum_k \frac{r_k^2 \delta_{uv} - u_k v_k}{r_k^3} | \psi^\circ \rangle \right. \\
 (16) \quad & + 2 \langle \psi^\circ G_u | \sum_k \frac{(\vec{r}_k \times \vec{\nabla})_v}{r_k^3} | \psi^\circ \rangle \\
 & \left. + \langle \psi^\circ G_v | \sum_k \frac{(\vec{r}_k \times \vec{\nabla})_u}{r_k^3} | \psi^\circ \rangle \right\}
 \end{aligned}$$

Le calcul montre que la transformation de (16) en une somme de composantes monoélectroniques de la forme :

$$(17) \quad \sigma_{uv} = \sum_k \sigma_{kuv}$$

où les composantes partielles σ_{kuv} se trouvent définies par :

$$\begin{aligned}
 \sigma_{kuv} = \sigma_{kvu} = \frac{e^2}{2mc^2} & \left\{ \langle \phi_k^\circ | \frac{r_k^2 \delta_{uv} - u_k v_k}{r_k^3} | \phi_k^\circ \rangle \right. \\
 & + \langle \phi_k^\circ G_{ku} | \frac{(\vec{r}_k \times \vec{\nabla})_v}{r_k^3} | \phi_k^\circ \rangle \\
 & \left. + \langle \phi_k^\circ G_{kv} | \frac{(\vec{r}_k \times \vec{\nabla})_u}{r_k^3} | \phi_k^\circ \rangle \right\}
 \end{aligned}$$

n'est possible que dans le cas où les spinorbitales ϕ_j satisfont aux conditions d'orthogonalité du 1er ordre :

$$(18) \quad \int \phi_j^\circ \phi_k^\circ G_k d = \int \phi_k^\circ \phi_j^\circ G_j d \quad \forall j, k$$

Nous notons que ce formalisme du calcul des composantes σ_{uv} se transpose intégralement pour la détermination des composantes χ_{uv} du tenseur des susceptibilités magnétiques molaires, lesquelles peuvent s'écrire, compte tenu des mêmes conditions :

$$(17 \text{ bis}) \quad \chi_{uv} = \sum_k \chi_{kuv}$$

avec :

$$\begin{aligned} \chi_{kuv} = \chi_{kuv} = - \frac{\mu_B^2}{4mc^2} \left\{ \langle \phi_k^\circ | r^2 \delta_{uv} - u_k v_k | \phi_k^\circ \rangle \right. \\ + \langle \phi_k^\circ G_{ku} | (\vec{r}_k \times \vec{v}_k)_v | \phi_k^\circ \rangle \\ \left. + \langle \phi_k^\circ G_{kv} | (\vec{r}_k \times \vec{v}_k)_u | \phi_k^\circ \rangle \right\} \end{aligned}$$

II.- DANS LE CADRE DE LA METHODE PERTURBEE D'HARTREE-FOCK

Dans ce formalisme, on convient de remplacer l'Hamiltonien exact par un Hamiltonien approché qui est la somme d'opérateurs du champ self-consistent mono-électronique.

Les spinorbitales dérivant de cette méthode sont des solutions des équations du type :

$$(19) \quad F \phi_j(1) = \epsilon_j \phi_j(1)$$

$$\text{où :} \quad F = H + G$$

$$\text{avec :} \quad G = \sum_j 2J - K_j = G^0 + \lambda^1 G^1 + \lambda^2 G^2$$

K_j étant définie par (2 bis),

$$\text{et :} \quad H = H^0 + \lambda^1 H^1 + \lambda^2 H^2$$

λ étant un paramètre servant à repérer l'ordre de la perturbation.

Nous avons en fait un problème de double perturbation. Nous pouvons représenter ϕ_j et ε_j par des développements limités suivant les puissances croissantes de $\mathcal{H}_u$ et μ_u :

$$(20) \quad \phi_j = \phi_j^{\circ} + \mathcal{H}_u \phi_{ju}^1 + \mu_u \phi'_{ju}^1 + \dots$$

$$\varepsilon_j^{\circ} = \varepsilon_j^{\circ} + \mathcal{H}_u \varepsilon_{ju}^1 + \mu_u \varepsilon'_{ju}^1 + \dots$$

En développant les deux membres de (19) suivant les puissances croissantes de $\mathcal{H}_u$ et μ_u , nous obtenons les équations auxquelles doivent satisfaire les fonctions du premier ordre ϕ_{ju}^1 et ϕ'_{ju}^1 par identification des termes du premier ordre en $\mathcal{H}_u$ et μ_u , d'où :

$$(21) \quad (H^{\circ} + G^{\circ}) \phi_{ju}^1 + G^1 \phi_j^{\circ} + H^1 \phi_j^{\circ} = \varepsilon_j^{\circ} \phi_{ju}^1 + \varepsilon_j^1 \phi_j^{\circ}$$

$$(22) \quad (H^{\circ} + G^{\circ}) \phi'_{ju}^1 + G^1 \phi_j^{\circ} + H^1 \phi_j^{\circ} = \varepsilon_j^{\circ} \phi'_{ju}^1 + \varepsilon_j^1 \phi_j^{\circ}$$

Nous pouvons nous intéresser uniquement à la condition sur ϕ_{ju}^1 (les résultats sur ϕ'_{ju}^1 peuvent se transposer intégralement à ϕ_{ju}^1).

Il est immédiat de montrer que $\mathcal{R} \phi_{ju}^1 = 0$ ($\mathcal{R}$: "partie réelle") vérifie (21) et que, dans ces conditions, la valeur de ε_j^1 est identiquement nulle :

$$(23) \quad \varepsilon_j^1 = \langle \phi_j^{\circ} | H^1 | \phi_j^{\circ} \rangle + \langle \phi_j^{\circ} | G^1 | \phi_j^{\circ} \rangle = 0$$

1. Réduction du système (14) en un système d'équations découplées

Nous pouvons reprendre la notation déjà utilisée en (11) pour ϕ_{ju}^1 .

Si l'Hamiltonien H est défini à partir d'un potentiel d'échange moyen et si les ϕ_j° sont solutions des équations (4), nous pouvons vérifier, dans ces conditions, que $G^1 \phi_j^{\circ}$ est identiquement nul, et compte tenu de (4), (11) et (23), le système (14) se réduit au système d'équations découplées obtenues en (15). Il apparaît ainsi une propriété importante de ce système d'équations lorsque les ϕ_j° sont solutions de (4). C'est une condition de "self-consistence" des spinorbitales perturbées

au deuxième ordre près qui assure, par conséquent, l'orthogonalité de ces spinorbitales au deuxième près en $\mathcal{K}$. Cette relation d'orthogonalité peut se traduire par l'égalité déjà vue en (18) :

$$\int \phi_j^\circ \phi_i^\circ G_{iu} d\tau = \int \phi_i^\circ \phi_j^\circ G_{ju} d\tau \quad \forall i, j$$

Dans le cas général, avec un potentiel d'échange non local et les spinorbitales ϕ_j° solutions de (2), la transformation du système (14) en un système de N équations monoélectroniques portant chacune sur une seule fonction inconnue G_{ku} n'est plus possible en raison de la non-annulation de $G^1 \phi_j^\circ$. Ce dernier a comme expression :

$$\begin{aligned} G_{ju}^1 \phi_j^\circ(1) &= - \sum_i K_i^1 \phi_j^\circ = - \left[\sum_i \int \frac{\phi_i^{1\bar{x}}(2) \phi_j^\circ(2) \phi_i^\circ(1) \phi_j^{\circ\bar{x}}(1)}{\phi_j^{\circ\bar{x}}(1) \phi_j^\circ(1)} \cdot \frac{d\tau}{r_{12}} \right. \\ &\quad - \sum_i \int \frac{\phi_j^{\circ\bar{x}}(2) \phi_i^\circ(1) \phi_j^1(2) \phi_j^{\circ\bar{x}}(1)}{\phi_j^{\circ\bar{x}}(1) \phi_j^\circ(1)} \cdot \frac{d\tau}{r_{12}} \\ &\quad - \sum_i \int \frac{\phi_i^{\circ\bar{x}}(2) \phi_i^1(1) \phi_j^\circ(2) \phi_j^{\circ\bar{x}}(1)}{\phi_j^{\circ\bar{x}}(1) \phi_j^\circ(1)} \cdot \frac{d\tau}{r_{12}} \\ &\quad \left. - \sum_i \int \frac{\phi_i^{\circ\bar{x}}(2) \phi_i^\circ(1) \phi_j^\circ(2) \phi_j^{1\bar{x}}(1)}{\phi_j^{\circ\bar{x}}(1) \phi_j^\circ(1)} \cdot \frac{d\tau}{r_{12}} \right] \phi_j^\circ(1) \\ &= - \left[\sum_i \int f_i^1(1,2) \frac{d\tau_2}{r_{12}} \right] \phi_j^\circ(1) \end{aligned} \quad (24)$$

Ce terme dérive d'un formalisme mathématique approché tel, qu'il est exclu de lui conférer un sens physique strict. Nous pouvons cependant lui donner une interprétation qui va nous permettre de saisir son influence sur la détermination des ϕ_{ju}^1 . Le seul résultat tangible du point de vue de la réalité physique est que la densité électronique totale n'est modifiée qu'au second ordre, soit :

$$\rho(M) = \rho^\circ(M) + \lambda^2 \rho^2(M) + \dots$$

On pourrait déduire de ce résultat que les trous de Fermi ne sont pas modifiés au premier ordre sous l'action du champ magnétique. De fait, le problème est de nature plus complexe.

Les termes désignés par SLATER [11] sous le nom de "densité de charge d'échange" présentent une modification du premier ordre donnée par les $f_j^1(1,2)$ définies en (24), qui sont des termes imaginaires purs. Nous pouvons également les interpréter comme des corrections de la "densité de charge d'échange". Leur caractère imaginaire pur peut surprendre, mais ils doivent être compris dans un sens opérationnel.

L'examen des relations suivantes, immédiates à vérifier :

$$(25) \quad 2 \xrightarrow{\lim} 1 f_j^1(1,2) = 0 \quad \text{pour tout } j = 1, \dots, N$$

$$(26) \quad \int f_j^1(1,2) d\tau_2 = 0 \quad \text{pour tout } j = 1, \dots, N$$

montre que cette correction est nulle au voisinage de l'électron 1 et qu'ailleurs, dans le trou de Fermi associé à (1) dans l'état j , il y a compensation entre les corrections des charges positives et négatives.

Cette modification de la "densité de charge d'échange" entraîne une variation du potentiel d'échange dont tient compte le terme $G^1\phi_j^0$. Il est à noter que l'effet moyen de cette variation de potentiel n'est sensible qu'au second ordre puisque :

$$\langle \phi_j^0 | G^1 | \phi_j^0 \rangle = 0 \quad \forall j = 1, \dots, N$$

En raison du jeu des compensations des corrections de charges et étant donné la nature physique du trou de Fermi dont l'extension en volume ne peut être considérable, il est à prévoir que le terme $G^1\phi_j^0$ ne doit guère influencer sur la détermination de ϕ_{ju}^1 . Cependant, l'erreur commise en négligeant ce terme dans l'équation qui régit ϕ_{ju}^1 , même si elle est faible, peut avoir une incidence non négligeable au niveau d'une relation intégrée faisant explicitement intervenir les ϕ_{ju}^1 . C'est ainsi que nous ne sommes plus assurés des conditions d'orthogonalité des fonctions perturbées au deuxième ordre près, ces conditions n'étant vérifiées que dans le cas précisément où l'on considère que les trous de Fermi sont identiques.

2. Formules additives des constantes d'écran

Dans le cadre de cette méthode, l'énergie totale du second ordre associée à la molécule est donnée par la relation suivante (Cf. LIPSCOMB {12} : nous employons les mêmes notations à la seule différence que les spinorbitales perturbées ne sont pas développées sur la base des spinorbitales non perturbées) :

$$(27) \quad E^{(2)} = \left\{ \sum_{i=1}^N \left[\langle \phi_i^2 | H^0 | \phi_i^0 \rangle + \langle \phi_i^0 | H^0 | \phi_i^2 \rangle + \langle \phi_i^1 | H^0 | \phi_i^1 \rangle \right. \right. \\ \left. \left. + \epsilon_i^2 - \langle \phi_i^0 | H^2 | \phi_i^0 \rangle \right] \right\} \\ + \sum_{i=1}^N 2 \langle \phi_i^0 | H^2 | \phi_i^0 \rangle + \langle \phi_i^0 | H^1 | \phi_i^1 \rangle + \langle \phi_i^1 | H^1 | \phi_i^0 \rangle$$

où

$$\epsilon_j^2 = \langle \phi_j^0 | F^0 | \phi_j^2 \rangle + \langle \phi_j^0 | F^1 | \phi_j^1 \rangle + \langle \phi_j^0 | F^2 | \phi_j^0 \rangle - \epsilon_j^0 \langle \phi_j^0 | \phi_j^2 \rangle \\ = \langle \phi_j^0 | F^1 | \phi_j^1 \rangle + \langle \phi_j^0 | F^2 | \phi_j^0 \rangle$$

On peut facilement vérifier que :

$$(28) \quad \sum_j \langle \phi_j^0 | F^2 | \phi_j^0 \rangle - \langle \phi_j^0 | H^2 | \phi_j^0 \rangle = \sum_j \langle \phi_j^0 | G^2 | \phi_j^0 \rangle \\ = \sum_j \langle \phi_j^2 | G^0 | \phi_j^0 \rangle + \langle \phi_j^0 | G^0 | \phi_j^2 \rangle + \langle \phi_j^1 | G^0 | \phi_j^1 \rangle$$

Compte tenu de (28) et de la condition de normalisation des spinorbitales au 2ème ordre :

$$(29) \quad \langle \phi_i^2 | \phi_i^0 \rangle + \langle \phi_i^0 | \phi_i^2 \rangle + \langle \phi_i^1 | \phi_i^1 \rangle = 0 \quad \forall i$$

l'expression entre accolades dans le membre de droite de (27) que l'on désigne par A peut s'écrire :

$$A = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i^1 | H^0 + G^0 - \epsilon_i^0 | \phi_i^1 \rangle + \langle \phi_i^0 | G^1 | \phi_i^1 \rangle + \langle \phi_i^0 | H^1 | \phi_i^1 \rangle$$

Etant donné les relations (20) et (21), nous voyons que l'expression A est identiquement nulle et $E^{(2)}$ se réduit finalement à la forme :

$$(30) \quad E^{(2)} = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i^0 | H^2 | \phi_i^0 \rangle + \langle \phi_i^0 | H^1 | \phi_i^1 \rangle + \langle \phi_i^1 | H^1 | \phi_i^0 \rangle$$

Si nous développons ϕ_i^1 d'après (10), compte tenu de (11), il est immédiat de vérifier que la constante d'écran tirée de (30) est identique à la relation (17).

°

° °

3. Portée et limites de cette méthode

Les résultats obtenus dans cette première étude à partir des spinorbitales de symétrie conduisent au bilan suivant :

1) On aboutit à la relation d'additivité (17) qui donne la constante d'écran à partir des constantes d'écran partielles associées aux différentes spinorbitales de symétrie.

2) Si les spinorbitales de symétrie sont définies à partir d'un potentiel d'échange moyen (ou potentiel de Slater) précisé en (5) et sont solutions de (4), les fonctions perturbées du premier ordre ϕ_j^1 sont résolues à l'aide d'équations totalement découplées.

3) Si, par contre, elles sont définies à partir d'un potentiel d'échange non local ayant l'expression (3) et sont solutions de (2), les fonctions perturbées du premier ordre ϕ_j^1 sont obtenues en toute rigueur à partir de système d'équations couplées. La résolution de ce système d'équations couplées en un système d'équations découplées peut être envisagée, mais cette opération peut entraîner un défaut d'orthogonalité qui se répercute sur la validité de la formule (17). L'importance de ce défaut d'orthogonalité est non négligeable dans le cas où l'approximation de Slater

n'est pas approchée d'une façon satisfaisante. Précisément, la réalité du concept de trou de Fermi moyen, si elle est plausible pour un atome lourd, devient très contestable pour une molécule au niveau des spinorbitales de symétrie sur la base desquelles est construite la fonction d'onde de cette molécule.

4) L'élaboration d'une systématique additive des constantes d'écran à partir des spinorbitales de symétrie ne présente guère d'intérêt puisque ces dernières sont essentiellement délocalisées et ne correspondent nullement aux représentations que les chimistes se font des coeurs, des liaisons, etc... dans une molécule. Elle ne peut être envisagée qu'à partir d'orbitales localisées, cas qu'on abordera dans ce qui va suivre. On conviendra de retenir les résultats essentiels rappelés ci-dessus qui vont nous servir de base au cours de cette nouvelle étude.

C/. DETERMINATION DES CONSTANTES D'ECRAN MAGNETIQUE
DANS LE CADRE DE LA METHODE PERTURBEE D'HARTREE-FOCK
A PARTIR D'ORBITALES LOCALISEES

Les spinorbitales solutions des équations (2) sont fonctions propres de l'opérateur hamiltonien. Elles sont dites de symétrie puisqu'elles appartiennent aux différentes représentations irréductibles du groupe de symétrie de la molécule, et sont donc essentiellement délocalisées. Elles ne définissent qu'à une transformation unitaire près les solutions des équations généralisées d'Hartree-Fock :

$$H \phi_i = \sum_j \epsilon_{ij} \phi_j$$

Il est maintenant bien établi que par un choix approprié de la transformation unitaire, il est possible de les transformer en orbitales localisées. De nombreux auteurs, COULSON, LENNARD-JONES, MAIL, etc... ont utilisé ce type de transformation pour obtenir des orbitales localisées. Des critères de localisation furent ensuite proposés.

Un critère très général fut suggéré par LENNARD-JONES et POPLÉ {13}. Ces auteurs postulent que la transformation unitaire qui rend maximum la somme des énergies de self-interaction définies par :

$$D = \sum_n \left[\phi_n^2 | \phi_n^2 \right]$$

où

$$\left[\phi_n^2 | \phi_n^2 \right] = \int dv_1 \int dv_2 \phi_n^2(1) \phi_n^2(2) \frac{1}{r_{12}}$$

permet de passer des spinorbitales délocalisées aux spinorbitales localisées. Une procédure itérative basée sur ce critère fut ensuite formulée par EDMISTON et RUEDENBERG {8}.

Un autre critère, celui du recouvrement maximum proposé par MURRELL {14} et GOŁEBIEWSKI {15} et qui consiste à rendre maximum la trace de la matrice de recouvrement, permet d'obtenir, par une méthode basée sur ce critère que MURRELL, STAMPER et TRINAJSTIĆ {9} ont mise au point, les spinorbitales localisées à partir des spinorbitales délocalisées.

I. ETUDE GENERALE

De nombreux calculs utilisant la procédure de localisation et effectués sur des molécules organiques à courbes fermées ont bien mis en évidence l'existence de groupes d'orbitales qui, localisées en différentes parties de la molécule, correspondent à une structure de la molécule très étroitement liée aux concepts chimiques (orbitales de coeur, liaisons interatomiques, paires libres, etc...). Ce découpage de la molécule en sous-systèmes qui s'apparentent bien aux loges introduites par DAUDEL doit faire l'objet d'une étude particulière pour chaque type de molécule envisagée. Les problèmes spécifiques de ce découpage seront abordés ultérieurement dans l'analyse des résultats.

Pour une étude de caractère général, nous considérons des "blocs" suffisamment larges pouvant renfermer aussi bien des liaisons localisées que des liaisons délocalisées, ce qui permet d'assurer que les effets de corrélation inter-blocs sont dans ce cas très faibles. Dans ces conditions, les spinorbitales localisées se trouvent être solutions des équations :

$$(31) \quad \left[h^N(1) + J^o(1) - K_i^o(1) \right] \phi_i^{oA} = \sum_{k=1}^{n_A} \varepsilon_{ik}^o \phi_k^{oA} + \sum_{L=\{A,B,\dots\}} \sum_{k=1}^{n_L} \varepsilon_{ik}^o \phi_k^{oL}$$

pour tout $i = 1, \dots, N$

où les indices A, B, ... spécifient l'appartenance des spinorbitales aux différents groupes A, B, ..., et où $n_A, n_B, \dots$ sont les nombres des spinorbitales appartenant respectivement à ces groupes.

En convenant de négliger les effets de corrélation inter-blocs, il devient licite de ne pas tenir compte de la double somme du membre de droite de (31) et de ne retenir dans l'expression du potentiel d'échange écrite sous la forme suivante :

$$K_i^o(1) = K_i^{oA}(1) + \sum_L K_L^{oAL}(1)$$

que le premier terme du membre de droite.

Il est intéressant de souligner que le concept d'un trou de Fermi moyen introduit par Slater devient tout à fait licite s'il est défini au niveau de chaque groupe d'orbitales localisées. Ce concept est pratiquement vérifié dans les deux configurations suivantes :

- groupe ne comprenant que des spinorbitales équivalentes au sens de Lennard-Jones ;
- groupe ne renfermant que des spinorbitales totalement délocalisées (exemple des orbitales " π " d'un cycle benzénique).

Dans les cas intermédiaires (exemple : groupe renfermant des liaisons " σ " et " π "), il est à prévoir que les écarts entre trous de Fermi seront généralement très faibles.

Les spinorbitales non perturbées étant solutions de (31) dans lesquelles nous convenons de négliger la somme indicée L, nous sommes conduits, en appliquant la méthode perturbée d'Hartree-Fock, aux relations du premier ordre :

$$(32) \left[h^N + J^o - K_i^{oA} \right] \phi_i^{lA} - K_i^{lA} \phi_i^{oA} + i \left[\vec{r} \times \vec{\nabla} \right]_u \phi_i^{oA} = \sum_{k=1}^{n_A} \varepsilon_{ik}^o \phi_k^{lA} + \sum_{k=1}^{n_A} \varepsilon_{ik}^l \phi_k^{oA}$$

où l'indice u précise la direction d'application du champ perturbateur extérieur $\vec{\mathcal{H}}$.

Compte tenu des résultats obtenus au cours de l'étude (B-II) et de la validité de l'approximation de Slater affinée au niveau de chaque groupe, nous pouvons considérer que le terme $K_i^{lA} \phi_i^{oA}$ ne doit guère influencer sur la détermination des ϕ_i^{lA} et peut, en conséquence, être négligé : la suppression de ce terme n'entraînera en fait qu'un défaut d'orthogonalité très peu sensible. Nous noterons que la relation d'orthogonalité définie en (18) peut ici être prise dans un sens plus restrictif et nous pouvons imposer aux spinorbitales de satisfaire aux relations :

$$\langle \phi_k^{oA} | \phi_i^{lA} \rangle = 0 \quad \forall k, i$$

Par examen de la transformation :

$$\phi_i^{lA} \longrightarrow \phi_i^{lA'} + \sum_{k \neq i} \mu_{ik} \phi_k^{oA} \quad \forall A \text{ pour tout } i = 1, \dots, n_A$$

il est facile de vérifier que l'on peut éliminer la double somme du membre de droite de (32). Dans le bilan final, $\phi_i^{lA'}$ est identique à ϕ_i^{lA} et, seul, le facteur de normalisation de la fonction d'onde totale subit une modification, mais étant donné la relation $\sum_i \mu_{ii} = 0$, celle-ci n'est que du second ordre en $\vec{\mathcal{H}}$.

Nous pouvons souligner que les coefficients :

$$\epsilon_{ik}^1 = i \langle \phi_i^{\circ A} | (\vec{r} \times \vec{\nabla})_u | \phi_k^{\circ A} \rangle$$

sont généralement très faibles, sinon nuls, dans le cas des orbitales localisées.

Il s'ensuit que (32) se met finalement sous la forme suivante :

$$(33) \quad \left[h^N + J - K_i^{\circ A} \right] \phi_i^{1A} + i \left[\vec{r} \times \vec{\nabla} \right]_u \phi_i^{\circ A} = \sum_{k=1}^{n_A} \epsilon_{ik}^{\circ} \phi_k^{1A}$$

Par un calcul tout à fait similaire à celui suivi à partir d'orbitales de symétrie, nous pouvons vérifier que les relations (17) définissant les composantes du tenseur de constante d'écran restent valables avec les orbitales localisées moyennant les identifications déduites de (10), (11) et (20).

II.- ETUDE CRITIQUE DU SYSTEME D'EQUATIONS COUPLEES

a) Introduction d'un terme correctif dans l'équation de perturbation correspondant au cas où $n_A = 1$.

Dans le cas où $n_A = 1$, le système (33) se réduit à une seule équation. L'étude suivante a pour but de faire ressortir que cette équation doit négliger un terme énergétique.

Nous allons nous intéresser à la relation que l'on peut déduire de cette équation. Celle-ci présente un défaut de coercivité (*) que nous corrigeons par l'introduction d'un terme, lequel est défini de façon à assurer une coercivité au sens d'Aronszian. Les conséquences qui découlent de l'introduction de ce terme sont doubles :

- obtention sur deux cas (liaison "σ" de la molécule d'hydrogène et liaison "π" de l'éthylène) de solutions qui traduisent parfaitement la perturbation due au champ magnétique $\vec{H}$;
- apparition dans l'expression de l'énergie d'un terme supplémentaire de contribution paramagnétique.

(*) Définition de la coercivité : Etant donné un espace V muni d'une norme $\|u\|_V$, on dit que l'opérateur A est coercif s'il existe $k > 0$ tel que :

A la lumière de ces résultats et des arguments contradictoires avancés pour expliquer un paramagnétisme indépendant de la température pour des molécules à couches fermées, il ressort que le bilan énergétique dans le cadre de la méthode de perturbation (ou variationnelle) sous-estime la contribution paramagnétique. Ce défaut est, en quelque sorte, corrigé par l'introduction de notre terme. Il importerait de rechercher le mécanisme pouvant expliquer ce défaut de paramagnétisme. Dans la présente étude, nous nous contenterons d'un raisonnement "a posteriori", en convenant d'admettre ce défaut d'énergie comme postulat.

L'équation de perturbation obtenue dans le cas où $n_A = 1$ peut s'écrire sous la forme :

$$(34) \quad \left[h^N + J^\circ - K_j^\circ \right] \phi_j^1 + i (\vec{r} \times \vec{\nabla})_u \phi_j^\circ = \varepsilon_{jj}^\circ \phi_j^1$$

où ϕ_j^1 est ici imaginaire pur. On posera : $h^{\circ SCF} = \left[h^N + J^\circ - K_j^\circ \right]$

L'opérateur $h^{\circ SCF}$ est un opérateur self-adjoint défini sur une variété $D_{h^{\circ SCF}}$ dense dans l'espace de Hilbert : $H = L^2(R^3)$. ε_{jj}° étant une valeur propre de $h^{\circ SCF}$ appartenant au spectre discret de cet opérateur, nous savons que le résolvant : $R = (h^{\circ SCF} - I \varepsilon_{jj}^\circ)^{-1}$ est un opérateur borné défini sur un ensemble qui est dense dans $H' = H \ominus G'_{\varepsilon_{jj}^\circ}$, (le symbole $\ominus$ indique une "restriction", H' est la projection de H sur le sous-espace complémentaire de $G'_{\varepsilon_{jj}^\circ}$), où $G'_{\varepsilon_{jj}^\circ}$ est le sous-espace sous-tendu par les fonctions propres associées à ε_{jj}° .

Etant donné que la fonction $(\vec{r} \times \vec{\nabla})_u \phi_j^\circ$ appartient à $L^2(R^3)$ et doit, en principe, être orthogonal à $G'_{\varepsilon_{jj}^\circ}$, il n'y a pas d'empêchement "a priori" pour que l'équation (34) puisse admettre des solutions de carré sommable.

Intéressons-nous à la relation déduite de (34) en posant

$$\phi_j^1 = i \phi_{ju}^\circ$$

et en admettant que ϕ_j° vérifie l'équation :

$$h^{\circ SCF} \phi_j^\circ = \varepsilon_j^\circ \phi_j^\circ$$

Cette relation peut se mettre sous la forme suivante :

$$(35) \quad - \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k} (\phi_j^{\circ 2} \frac{\partial}{\partial x_k} u) = - (\vec{r} \times \vec{\nabla})_u \phi_j^{\circ 2}$$

C'est une équation elliptique où $\phi_j^{\circ 2}$ est une fonction indéfiniment différentiable presque partout, positive sauf éventuellement sur un ensemble de mesure nulle, et s'annulant à l'infini.

Lorsque $\phi_j^{\circ 2}$ s'annule, cette équation est considérée comme une équation elliptique de type dégénéré. Elle pose de plus un problème de coercivité tel que nous ne sommes nullement assurés de trouver une solution u pour laquelle ϕ_j^1 soit de carré sommable. Une critique allant dans ce sens avait déjà été formulée par REBANE [16] qui indiquait que si ϕ_j° présente une surface nodale, l'intégrale $\int \phi_j^{\circ 2} \vec{\nabla} u \cdot \vec{\nabla} u \, d\tau$ peut alors ne pas exister.

On peut présenter (35) de la manière intrinsèque suivante, particulièrement utile lorsque l'on désire traiter le problème à l'aide des coordonnées non cartésiennes.

$$(36.a) \quad \vec{\nabla}^2 (\phi_j^{\circ} \vec{u}) - \vec{u} \vec{\nabla}^2 \phi_j^{\circ} = -2 \vec{\nabla} \times (\phi_j^{\circ} \vec{r})$$

où l'opérateur $\vec{\nabla}^2$ a la signification $-\vec{\text{rot}} \vec{\text{rot}} + \vec{\text{grad}} \text{div}$ lorsqu'il est appliqué à un vecteur, tandis qu'agissant sur un scalaire, il est identique au laplacien.

D'une façon générale, on ne peut pas trouver la solution rigoureuse de (36.a). Toutefois, deux cas particuliers méritent d'être signalés :

- Si ϕ_j° est une orbitale hydrogénoïde 1S (symétrie sphérique) :

$$\vec{u} = \vec{0}$$

- Si ϕ_j° est une orbitale du type gaussien :

$$\phi_j^{\circ} = e^{-(\alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2)}$$

on aura comme solution [6] :

$$u_x = \frac{\gamma - \beta}{\gamma + \beta} yz \quad u_y = \frac{\alpha - \gamma}{\alpha + \gamma} zx \quad u_z = \frac{\beta - \alpha}{\beta + \alpha} xy$$

Nous allons montrer qu'une solution de (36.a) peut être également obtenue dans le cas où ϕ_j° est une fonction $2p_z$ du type de Slater :

$$\phi_j^0 = \sqrt{\frac{5}{\pi}} z e^{-\alpha r} = \sqrt{\frac{5}{\pi}} r \cos \theta e^{-\alpha r}$$

En traitant le problème en coordonnées sphériques, on est conduit, compte tenu de la symétrie de révolution de l'orbitale $2p_z$ autour de l'axe Oz :

- d'une part, à avoir des composantes nulles pour $\vec{u}$:

$$u_r = 0$$

$$u_\theta = 0$$

- d'autre part, à considérer la composante non nulle indépendante de la variable ϕ .

Dans ces conditions, nous cherchons une solution de la forme :

$$(36.b) \quad \vec{u} = H(r) \Omega(\theta) \vec{i}_\phi$$

qui assure la séparation des variables dans la résolution de (36.a).

La fonction de phase ϕ liée à $\vec{u}$ sera donnée par :

$$\phi = \text{arc tg} \left[\frac{\pi e}{hc} \mathcal{K} \cdot H(r) \Omega(\theta) \vec{i}_\phi \right]$$

On peut considérer le plan xOy comme plan nodal pour l'orbitale $2p_z$ ($|2p_z|^2 = 0$ pour $z = 0$). En accord avec la théorie de RIESS [17], la quantité $\left[\frac{\pi e}{hc} \mathcal{K} \cdot H(r) \Omega(\theta) \vec{i}_\phi \right]$ est analytique en dehors de ce plan, et subira une discontinuité à la traversée de ce plan. Il est évident que la fonction angulaire $\Omega(\theta)$ assure cette discontinuité si l'on prend :

$$(36.c) \quad \Omega(\theta) = \text{tg } \theta$$

En substituant $\vec{u}$ dans (36.a) compte tenu de (36.b) et de (36.c), nous aboutissons à une équation différentielle à une dimension :

$$(36.d) \quad r^2 \frac{d^2 H(r)}{dr^2} + (4 - 2\alpha r) \frac{d H(r)}{dr} + 2r = 0$$

La résolution de cette équation fournira la partie radiale de $\vec{u}$.

La solution générale de cette équation a pour expression :

$$(36.e) \quad H(r) = \left[\frac{1}{\alpha} r + \frac{2}{\alpha^2} \text{Log } r - \frac{3}{\alpha^3} \cdot \frac{1}{r} - \frac{3}{2\alpha^4} \cdot \frac{1}{r^2} - \frac{1}{2\alpha^5} \cdot \frac{1}{r^3} \right] + C \int_{-\infty}^r \frac{e^{2\alpha r}}{r} dr$$

Bien entendu, le vecteur $\vec{u}$ devra satisfaire aux conditions générales de la Mécanique Quantique, c'est-à-dire que ϕ_j modifiée par le champ magnétique extérieur $\vec{\mathcal{H}}$:

$$\phi_j = \phi_j^0 \left[1 + i \frac{\pi e}{hc} \vec{\mathcal{H}} \cdot \vec{u} \right]$$

doit être uniforme et de carré sommable.

Etant donné l'expression analytique de $H(r)$ trouvée en (36.e), la sommabilité de $|\phi_j|^2$ ne peut être assurée que si $C = 0$. J. GUY, M. HARRAND et J. TILLIEU {18} ont admis une condition analogue pour ne pas avoir à tenir compte d'une exponentielle intégrale dans l'expression analytique de la fonction de variation utilisée pour le calcul de la polarisabilité de la couche atomique hydrogénoïde 2S. En supposant cette condition remplie, on aura donc :

$$(36.f) \quad \vec{u} = \left[\frac{1}{\alpha} r + \frac{2}{\alpha^2} \text{Log } r - \frac{3}{\alpha^3} \cdot \frac{1}{r} - \frac{3}{2\alpha^4} \cdot \frac{1}{r^2} - \frac{1}{2\alpha^5} \cdot \frac{1}{r^3} \right] \text{tg } \theta \vec{1}_\phi$$

Il est facile de vérifier que l'intégration de $(\phi_j^0 \vec{u})^2$ introduit une divergence pour $r = 0$. ϕ_j ne sera donc pas de carré sommable pour une solution de l'équation (35) trouvée en (36.f).

S'il conviendrait d'approfondir cette étude pour rechercher si (35) admet ou non une solution u telle que ϕ_j^1 soit de carré sommable, il est cependant plus simple de corriger le défaut de coercivité présentée par cette équation par l'introduction d'un terme supplémentaire.

Considérons, en effet, l'étude de l'équation :

$$(37) \quad - \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k} (\phi_j^0)^2 \frac{\partial}{\partial x_k} u + \lambda \phi_j^0)^2 u = - (\vec{r} \times \vec{\nabla})_u \phi_j^0)^2$$

dans l'espace R^3 entier, avec les conditions limites :

$$(38) \quad \left\{ \begin{array}{l} \phi_j^{\circ 2} u \Big|_{H^{\infty}} = 0 \\ \sum_k \phi_j^{\circ 2} \frac{\partial u}{\partial x_k} \cos(\vec{n}, \vec{x}_k) \Big|_{S_{R^3}} \longrightarrow 0 \text{ quand } R \rightarrow \infty \end{array} \right.$$

Les hypothèses minimales sur $\phi_j^{\circ 2}$ sont les suivantes :

$\phi_j^{\circ 2}$ est une fonction de classe C^∞ sur R^3 , définie partout positive. On considère l'espace :

$$V = \left\{ u : \phi_j^{\circ} D^\alpha u \in L^2(R^3) \text{ pour tout } \alpha \in N : |\alpha| \leq 1 \right\}$$

muni de la norme hilbertienne :

$$(39) \quad \|u\|_V^2 = \|\phi_j^{\circ} u\|_{L^2(R^3)}^2 + \sum_i \|\phi_j^{\circ} D_i u\|_{L^2(R^3)}^2$$

On démontre que V est un espace de Hilbert pour le produit scalaire (39).

Soit $a(u, v)$ la forme intégro-différentielle :

$$(40) \quad a(u, v) = \sum_k \int_{R^3} \phi_j^{\circ 2} \frac{\partial}{\partial x_k} u(x) \frac{\partial}{\partial x_k} v(x) dx + \lambda \int_{R^3} \phi_j^{\circ 2} u(x) dx$$

Il est alors possible de choisir λ tel que la forme $a(u, v)$ soit dans V coercitive au sens d'Aronszian, c'est-à-dire qu'il existe λ et k tels que :

$$a_\lambda(u, u) \geq k \|u\|_V^2 \quad \forall u \in V$$

En utilisant le lemme de Lax-Milgram, et compte tenu de : $(\vec{r} \times \vec{\nabla})_u \phi_j^{\circ 2} \in L^2(R^3)$, on déduit qu'il existe $u \in V$ unique vérifiant :

$$(41) \quad a_\lambda(u, v) = - \langle u (\vec{r} \times \vec{\nabla})_u \phi_j^{\circ 2} v \rangle$$

Il est alors possible de démontrer que u vérifie l'équation de départ et les conditions aux limites à l'infini.

On peut également démontrer que $D(R^3)$ est dense dans V où $D(R^3)$ est l'espace des fonctions indéfiniment différentiables à support compact dans R^3 .

Le problème variationnel (41) devient équivalent à

$$(42) \quad a_\lambda(u, v) = - \langle u(\vec{r} \times \vec{\nabla})_u \phi_j^{\circ 2} v \rangle \text{ pour tout } u \in D(R^3)$$

On en déduit que $\phi_j^{\circ 2} \frac{\partial u}{\partial x}$ appartient à $L^2(R^3)$ et définit donc une distribution. Par suite, (42) est équivalent à

$$(43) \quad - \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k} (\phi_j^{\circ 2} \frac{\partial u}{\partial x_k}) + \lambda \phi_j^{\circ 2} u = - (\vec{r} \times \vec{\nabla})_u \phi_j^{\circ 2}$$

dans $D'(R^3)$ (au sens des distributions D'), avec u satisfaisant aux conditions limites (38).

L'étude du cas où ϕ_j° peut s'annuler sur un ensemble de mesure nulle dans R^3 est plus complexe, car nous sommes en présence de types d'équations elliptiques dégénérées. Des travaux de recherche sont en cours pour définir les conditions d'existence et d'unicité de la solution.

Il est cependant intéressant de prendre l'exemple de la liaison " π " éthy-lénique, qui présente un plan nodal. Nous allons voir dans ce cas que la divergence est levée et qu'il est possible d'obtenir une solution répondant à toutes les conditions et traduisant parfaitement la perturbation du champ magnétique sur cette liaison.

Traitement de la spinorbitale " π " éthylénique :

Solution de type "rotatif"

La spinorbitale " π " est définie par :

$$\phi_j^0 = N \times \begin{bmatrix} e^{-\alpha r_1} & e^{-\alpha r_2} \end{bmatrix}$$

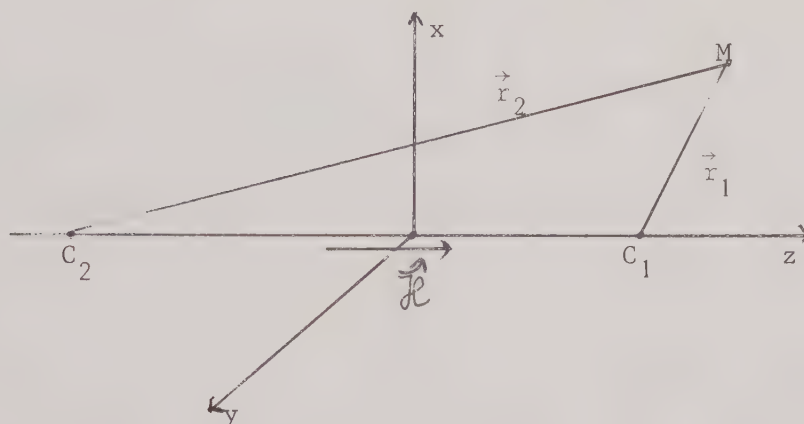


Figure I

Le champ magnétique $\vec{H}$, comme l'indique la figure, est dirigée suivant l'axe $\vec{Oz}$.

L'équation à résoudre s'écrit, dans ces conditions :

$$\begin{aligned} (44) \quad - \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k} (N \times [e^{-\alpha r_1} + e^{-\alpha r_2}])^2 \frac{\partial}{\partial x_k} U + \lambda (N \times [e^{-\alpha r_1} + e^{-\alpha r_2}])^2 U \\ = - N^2_{xy} [e^{-\alpha r_1} + e^{-\alpha r_2}]^2 \end{aligned}$$

Il est immédiat de vérifier que $U = \frac{y}{x}$ est solution de cette équation avec $\lambda = -1$. D'où nous déduisons comme expression de ϕ_j^1 :

$$\phi_j^1 = i \phi_j^0 \frac{y}{x} = i N y \begin{bmatrix} e^{-\alpha r_1} & e^{-\alpha r_2} \end{bmatrix}$$

L'effet du champ magnétique se traduit ici par une rotation de $\frac{\pi}{2}$ de la spinorbitale ϕ_j^0 , autour de la direction du champ magnétique. Nous conviendrons pour cette raison de le désigner comme effet "rotatif".

Compte tenu de ces hypothèses, il est facile de vérifier que $\phi_j^1 = R x \phi_j^{0*}$ est solution de (45) avec $\lambda = \epsilon_{jj}^{0*} - \epsilon_{jj}^0$ et $R = \frac{\vec{H}_1 \vec{H}_2}{2}$. Nous convenons d'appeler cet effet "répulsif". Le facteur λ nous indique que le bilan énergétique dans le membre de droite de l'équation (34) est ϵ_{jj}^{0*} et non ϵ_{jj}^0 .

Remarque sur la transformation de jauge

Il est à noter que les solutions des équations (44) et (45) ne sont obtenues que pour une position privilégiée de l'origine du système de référence.

Considérons un changement d'origine défini par la translation $\vec{R}_j = \vec{O}_j \vec{O}'_j$ faisant passer le système d'axes de référence d'origine O_j au système d'axes de référence parallèles d'origine O'_j . Ce passage du système (O_j) au système (O'_j) équivaut à une transformation de jauge Λ_j du potentiel-vecteur associé au champ magnétique externe, soit :

$$\begin{aligned} (\vec{A}_j)_{O'_j} &= (\vec{A}_j)_{O_j} - \vec{\text{grad}} \Lambda_j \\ \text{avec} \quad - \vec{\text{grad}} \Lambda_j &= \frac{1}{2} (\vec{\mathcal{H}} \times \vec{R}_j) \end{aligned}$$

Il en résulte que l'opérateur hamiltonien F de notre système défini en (19) pour une position de l'origine du système d'axes (soit O) subit une modification que nous convenons de traiter comme une perturbation. Nous désignons par $(\phi_j)_{O_j}$ la solution de (19) pour un F défini par rapport à l'origine O_j et par $(\phi_j)_{O'_j}$ la solution correspondante à un F défini par rapport à une autre origine O'_j . L'application de la méthode de perturbation conduit à une relation entre $(\phi_j)_{O_j}$ et $(\phi_j)_{O'_j}$ valable au premier ordre donnée par :

$$(46) \quad (\phi_j)_{O'_j} \approx (\phi_j)_{O_j} + \vec{\chi}_j \cdot \vec{\mathcal{H}}$$

où χ_j doit satisfaire à l'équation suivante :

$$(47) \quad h^{0\text{SCF}} \chi_j + i \left[\vec{R}_j \times \vec{\nabla} \right]_u \phi_j^0 = \epsilon_{jj}^0 \chi_j$$

Il est immédiat de vérifier que

$$\chi_j = i \left[\vec{R}_j \times \vec{r}_j \right]_u \phi_j^0$$

est solution de (47).

En développant $(\phi_j)_{0,j}$ et $(\phi_j)_{0,j}$ par rapport aux puissances croissantes de $\vec{R}$ et en se limitant aux seuls termes du $j^{\text{ème}}$ premier ordre, on en déduit, par identification, la formule de transformation des fonctions perturbées du premier ordre :

$$(48) \quad (\phi_{ju}^1)_{0,j} = (\phi_{ju}^1)_{0,j} + i \left[\vec{R} \times \vec{r}_j \right]_u \phi_j^0$$

On conviendra d'admettre que cette relation (48) reste encore valable après l'introduction du terme supplémentaire. Les équations (44) et (45) définissent une solution $(\phi_{ju}^1)_{0,j}$ correspondant à une position privilégiée de l'origine, soit 0_j , et toute solution $(\phi_{ju}^1)_{0,j}$ correspondant à une nouvelle origine $0'_j$ doit se déduire de $(\phi_{ju}^1)_{0,j}$ par la relation (48).

b) Extension au cas où $n_A \neq 1$ et incidence du terme supplémentaire sur l'énergie

En étendant la remarque précédente au cas général $n_A \neq 1$, il convient de récrire le système d'équations couplées (33) sous la forme :

$$(49) \quad h^{\circ\text{SCF}} \phi_i^{1A} + i \left[\vec{r} \times \vec{\nabla} \right]_u \phi_i^{0A} = \sum_{k=1}^{n_A} \epsilon_{ik}^0 \phi_k^{1A} + \sum_{k=1}^{n_A} \lambda_{ik} \phi_k^{1A}$$

Le terme additionnel doit nécessairement apparaître sous la forme d'une combinaison linéaire des spinorbitales perturbées appartenant au même groupe (A), en raison du couplage entre les équations qui régissent ces fonctions.

Pour tenir compte de ce terme additionnel dans l'expression de l'énergie du second ordre $E^{(2)}$, il nous suffit d'ajouter et de retrancher dans l'expression de $E^{(2)}$ non réduite par (49), la quantité :

$$(50) \quad \sum_{L=\{A,B,\dots\}} \sum_{i=1}^{n_L} \sum_{k=1}^{n_L} \langle \phi_i^{1L} | \lambda_{ik} \phi_k^{1L} \rangle$$

Après la simplification qui résulte de (49), le bilan énergétique de $E^{(2)}$ est en conséquence modifié par l'apport de la quantité (50) comptée en défalcation. Il en découle que les expressions des constantes d'écran et des susceptibilités magnétiques doivent être également modifiées.

1. Conséquences sur le calcul des constantes d'écran

Dans le cas des constantes d'écran, la contribution donnée par (50) se présente sous la forme :

$$\sum_{L=\{A,B,\dots\}} \sum_{i=1}^{n_L} \sum_{k=1}^{n_L} \lambda_{ik} \langle F_i^{1L} | G_k^{1L} \rangle$$

où F_i^{1L} et G_k^{1L} représentent les fonctions perturbées du premier ordre sous l'action de deux champs magnétiques.

Il est à noter que l'un des champs est celui qui règne dans l'entrefer d'un aimant. Il est uniforme et d'intensité assez forte. Il agit en tout point de la molécule, mais son effet est tel qu'il ne modifie pratiquement pas les fonctions de "coeur".

L'autre champ dérive d'un dipôle magnétique. Les lignes de champ s'enroulent autour du proton actif et l'intensité qui est déjà très faible au proton décroît rapidement lorsqu'on s'en éloigne. Son action ne peut donc être sensible qu'au voisinage immédiat du proton. Il est donc à prévoir que le recouvrement des deux perturbations sera négligeable et il est licite d'admettre l'orthogonalité entre les F_i^{1L} et G_k^{1L} , c'est-à-dire :

$$\langle F_i^{1L} | G_k^{1L} \rangle = 0 \quad \forall i, k, L$$

Il en résulte que la contribution donnée par (50) est nulle, ce qui entraîne la conservation des expressions des constantes d'écran données en (16).

2. Conséquences sur le calcul des susceptibilités diamagnétiques

Dans le cas des susceptibilités diamagnétiques, la contribution donnée par (50) se présente sous la forme :

$$(51) \quad \sum_{L=\{A,B,\dots\}} \sum_{i=1}^{N_L} \sum_{k=1}^{N_L} \lambda_{ik} \langle G_i^{1L} | G_k^{1L} \rangle$$

Elle ne peut s'annuler et sera même toujours positive. On vérifiera en effet que les paramètres λ_{ik} sont toujours positifs. En conséquence, il va apparaître dans l'expression des susceptibilités, en plus des expressions classiques du terme diamagnétique χ^L et du terme paramagnétique χ^+ un terme supplémentaire qui va contribuer à exalter le paramagnétisme.

La portée de cette correction énergétique exaltant le paramagnétisme apparaît nettement à la lumière de la controverse soulevée par le problème du paramagnétisme indépendant de la température pour des molécules à couche fermée correspondant à :

$$(52) \quad \chi_{uu}^+ > |\chi_{uu}^L|$$

Nous savons, en effet, que des mesures précises sur des complexes ont mis en évidence l'existence d'un faible paramagnétisme indépendant de la température. Pour interpréter cet effet, certains auteurs admettent "a priori" que les formules de Van-Vleck obtenues par la méthode de perturbation peuvent conduire à l'inégalité (52) pour de rares molécules. Il est à noter que la détermination de χ_{uu}^+ nécessite le développement de la fonction d'onde perturbée suivant le système complet des fonctions propres impliquant que l'on tient compte du spectre continu du système et rendant ainsi très problématique la connaissance de χ_{uu}^+ . A notre connaissance, le seul résultat corroborant ce point de vue est celui de HEGSTROM et LIPSCOMB {19} concernant la susceptibilité magnétique de la molécule de BH, la méthode de calcul utilisée étant celle des équations perturbées d'Hartree-Fock. Il n'existe malheureusement pas de données expérimentales permettant de confirmer ce résultat.

En contrepartie, dans le cadre de la méthode variationnelle, GUY, TILLIEU et BAUDET {20} démontrent que l'inégalité (52) ne peut jamais avoir lieu et concluent qu'il convient de rechercher un autre mécanisme pour expliquer les cas expérimentaux où l'on observe un tel paramagnétisme indépendant de la température. La démonstration donnée par ces auteurs est cependant critiquée par REBANE {16}, lequel fait remarquer que cette démonstration repose sur l'emploi d'une intégrale qui peut être divergente dans le cas où la fonction propre non perturbée du système admet des plans nodaux.

La critique formulée par REBANE est levée par l'introduction de notre terme supplémentaire dans l'équation (33) et la démonstration de GUY, TILLIEU, BAUDET demeure valable. Grâce à la correction énergétique exaltant le paramagnétisme, il devient possible de renverser l'inégalité établie par ces auteurs :

$$\chi_{uu}^+ < |\chi_{uu}^L|$$

Notre conviction est en définitive que la méthode de perturbation, aussi bien de variation, sous-estime la contribution paramagnétique dans le calcul des susceptibilités et que ce défaut d'évaluation d'énergie est en quelque sorte corrigé par l'introduction du terme correctif (51).

Il nous est apparu du plus grand intérêt de reprendre le calcul des susceptibilités magnétiques de la molécule de BH. Les résultats obtenus ne concordent nullement avec ceux de HEGSTROM et LIPSCOMB, puisque nous trouvons une contribution diamagnétique supérieure en valeur absolue à la contribution paramagnétique. Le point de désaccord provient fondamentalement de la contribution due à la paire libre du Bore. Il nous semble peu probable qu'une paire libre puisse apporter une contribution paramagnétique aussi prépondérante que celle indiquée par ces auteurs dans la susceptibilité molaire de la molécule BH. Ce point sera précisé dans l'étude particulière que nous avons consacrée à cette molécule.

D/. ELABORATION DE LA SYSTEMATIQUE ADDITIVE
DES CONSTANTES D'ECRAN MAGNETIQUE

A partir des résultats précédemment obtenus, nous allons voir qu'il est possible d'élaborer une systématique additive des constantes d'écran. Celle-ci doit être d'une application simple, faisant appel au minimum de développement mathématique et doit cependant rester suffisamment précise pour que les résultats théoriques obtenus soient comparables avec ceux donnés par l'expérience. C'est dans ce sens qu'il convient d'admettre les approximations que nous allons utiliser pour définir analytiquement les deux seules grandeurs ϕ_j^0 et ϕ_j^1 nécessaires à la détermination des constantes d'écran.

I.- CHOIX DES FONCTIONS ϕ_j^0 DE L'ETAT FONDAMENTAL

Les orbitales moléculaires canoniques ψ_j^0 sont déterminées à partir de la méthode L.C.A.O.-S.C.F. Dans le cadre de cette méthode, on exprime les orbitales moléculaires de symétrie η_k en fonction d'orbitales atomiques χ_i de type de Slater :

$$\psi_j^0 = \sum_k c_{jk} \eta_k$$

$$\eta_k = \sum_i p_{ki} \chi_i$$

La base adoptée est une base minimale. Les coefficients sont déterminés à partir des équations de Roothan données en écriture matricielle sous la forme :

$$F C_i = \epsilon_i S C_i$$

avec $C_i^* S C_j = S_{ij}$

Le passage des orbitales canoniques aux orbitales localisées est obtenu à l'aide de la procédure de localisation d'EDMISTON et RUEDENBERG {8} ou de MURELL, STAMPER et TRINAJSTIĆ {9}.

Si nous désignons par :

$$\chi_1^1, \chi_2^1, \chi_3^1, \dots, \chi_k^\alpha$$

les orbitales atomiques de coeur et de valence centrées en 1,2, ..., α (indices supérieurs), les orbitales localisées apparaîtront sous la forme :

$$\phi_j^o = A\chi_1^1 + B\chi_2^1 + \dots + T\chi_k^\alpha$$

Dans le cas du méthane, par exemple, on peut représenter l'une des orbitales localisées carbone-hydrogène par une expression de la forme :

$$\begin{aligned} \phi_1^o = & A \ 2S_C + B \ 2S_C + C \left[2p_{x_C} + 2p_{y_C} + 2p_{z_C} \right] + D \ 1S_{H_1} \\ & + E \left[1S_{H_2} + 1S_{H_3} + 1S_{H_4} \right] \end{aligned}$$

Compte tenu des valeurs numériques des coefficients trouvés par PITZER [21], on remarque que c'est principalement une combinaison de l'hybride tétraédrique du carbone :

$$Te = B \ 2S_C + C \left[2p_{x_C} + 2p_{y_C} + 2p_{z_C} \right]$$

et de l'orbitale $1S_{H_1}$ de l'atome d'hydrogène H_1 vers lequel elle pointe.

L M O	Coefficients				
	$H_1 \ 1S$	$H_2 \ 1S$	C 1S	C 2S	C $2p_x$
i.s.	-0.02528	-0.02528	1.01247	-0.04132	0.0
C - H_1	0.56909	-0.06649	-0.05224	0.30141	0.27693

Tableau II

Coefficients des orbitales moléculaires localisées du méthane
(d'après PITZER)

On observe ainsi qu'un petit "défaut de localisation" subsiste en raison de la présence dans cette orbitale d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques H_2 , H_3 , H_4 .

On peut noter que le rapport des poids affectés respectivement à l'un des atomes H_2, H_3, H_4 et à l'atome H_1 vaut :

$$\rho = \frac{E^2}{D^2} = \frac{(-0.06649)^2}{(0.56909)^2} \approx 0.013$$

On peut en conséquence considérer que ϕ_j^0 est pratiquement localisée autour de la liaison C- H_1 du méthane.

La méthode des orbitales localisées que nous adoptons consiste à faire disparaître ce "défaut de localisation" et à poser d'autorité que les coefficients (suffisamment faibles) qui affectent les orbitales atomiques ne participant pas directement à la liaison soient négligés.

Chaque liaison (X - Y), décrite par la spinorbitale ϕ_j^0 , se présentera ainsi sous la forme d'une combinaison d'orbitales atomiques centrées sur les noyaux X et Y, cette dernière étant renormalisée afin de tenir compte de la troncature opérée pour réaliser la localisation parfaite de cette spinorbitale :

$$(53) \quad \phi_j^0 = N_j \left\{ (AX_1^X + BX_2^X + CX_3^X) + (DX_1^Y + EX_2^Y) \right\}$$

II.- CHOIX DES FONCTIONS DE VARIATION DU PREMIER ORDRE ϕ_j^1

Théoriquement, nous sommes conduits à résoudre les différents systèmes d'équations découplées (45) mais, avec une bonne approximation, nous allons voir qu'il est possible d'approcher les ϕ_j^1 par des solutions qui dérivent de celles obtenues pour la liaison H-H et la liaison " π " éthylénique. Il convient de particulariser notre problème en nous intéressant à une molécule de configuration type ne renfermant que des blocs dont les structures sont élémentaires comme, par exemple, des blocs de coeur, des blocs ne faisant intervenir que des liaisons d'un même type, etc. Le cas que nous pouvons envisager peut être celui d'une molécule présentant un découpage en trois blocs :

- un bloc A dit de "coeur" ;
- un bloc B ne renfermant que des liaisons de type " σ " ;
- un bloc C comprenant une liaison " π ".

Cet exemple correspond à l'étude de la molécule d'éthylène dans l'approximation de la séparation des orbitales " σ " et " π ".

L'étude du bloc A ne soulève aucune difficulté, puisque les solutions sont dans ce cas nulles, quelle que soit la direction d'application du champ magnétique externe.

L'étude des blocs B et C peut être subdivisée en deux selon la direction d'application du champ magnétique externe $\vec{H}$.

1. Cas où $\vec{H}$ est perpendiculaire à la ligne des noyaux

Si le champ magnétique est perpendiculaire à la direction de la liaison étudiée, les solutions appropriées sont de type "répulsif" (Cf. liaison H-H). En étendant la procédure de localisation aux spinorbitales canoniques virtuelles, nous obtenons des spinorbitales localisées antiliantes (celles-ci décrivent un exciton) associées aux différentes liaisons et vérifiant le système d'équations :

$$h^{\circ} \phi_j^{\circ\pi(L)} = \sum_k \epsilon_{jk}^{\circ\pi} \phi_k^{\circ\pi(L)} \quad \text{pour } L = B, C$$

Pour une liaison X-Y décrite par la spinorbitale (53), la spinorbitale antiliante $\phi_j^{\circ\pi}$ correspondante se présentera sous la forme suivante, en convenant de négliger les termes délocalisés :

$$(54) \quad \phi_j^{\circ\pi} = N_j \left\{ \alpha (A\chi_1^x + B\chi_2^x + C\chi_3^x) - \beta (D\chi_1^y + E\chi_2^y) \right\}$$

En adoptant comme origine des coordonnées le point qui divise la liaison X-Y dans le rapport égal à $\frac{\alpha}{\beta}$ et pour un choix des paramètres λ_{ik} égaux à $\epsilon_{ik}^{\circ\pi} - \epsilon_{ik}^{\circ}$, on peut facilement voir que les solutions dites "répulsives" vérifient le système (45), à condition de ne pas tenir compte d'un des termes provenant de l'action de l'opérateur $i(\vec{r} \times \vec{\nabla})_u$ sur ϕ_j° . Ce dernier traduit l'action du champ magnétique sur les fonctions atomiques 2p intervenant dans les hybrides atomiques associées aux atomes X et Y, ceux-ci étant considérés isolés l'un de l'autre. Sous l'effet du champ magnétique externe, ces fonctions 2p subissent une rotation de $\frac{\pi}{2}$ autour de sa direction d'application. Dans le cas des liaisons faibles où les hybrides atomiques sont peu corrélées et conservent pour ainsi dire leur entité, il conviendra d'ajouter à la solution dite "répulsive" un terme supplémentaire tenant compte de cet effet "rotatif" (cas envisagé notamment pour la liaison B-H).

Pour toute liaison X-Y où X et Y sont différents (liaison hétéronucléaire), les paramètres α et β dans (54) sont aussi différents. Cependant, dans le cas de la liaison C-H du méthane, on démontre qu'il est équivalent d'adopter une solution antiliante pour laquelle les valeurs de α et β sont égales, à condition de prendre comme origine du système d'axes de référence le milieu de la liaison. Nous avons admis d'étendre ce résultat aux autres liaisons C-H considérées dans notre étude (éthylène, acétylène).

2. Cas où $\vec{H}$ est parallèle à la ligne des noyaux

Dans le cas où le champ magnétique est dirigé suivant la liaison, il convient d'adopter une solution du type "rotatif" (analogue à celle obtenue pour la liaison " π " de l'éthylène). Nous notons que pour toutes les liaisons à symétrie cylindrique autour de l'axe de la liaison (liaison " σ "), les solutions ϕ_j^{lB} correspondantes sont nulles.

Pour une extension de cette étude à des blocs de structure plus complexe, le principe adopté est, en règle générale, de décomposer de tels blocs en blocs élémentaires et considérer comme perturbation les interactions qui prennent naissance quand on recombine ces blocs élémentaires. C'est ainsi que dans le cas du bloc mélangeant les orbitales " π " et " σ " (Cf. éthylène) les solutions correspondant à des liaisons dites "bananes" apparaîtront comme la composition des solutions des orbitales " π " et " σ " traitées séparément.

D E U X I E M E P A R T I E

VALEURS DES CONSTANTES D'ECRAN

MAGNETIQUE CALCULEES

COMPARAISON AVEC LES RESULTATS

EXPERIMENTAUX

A/. PRINCIPE DU CALCUL DES CONSTANTES D'ECRANI.- FORMULES CONDUISANT A $\bar{\sigma}_k$

Si le $k^{\text{ème}}$ électron est décrit par la spinorbitale ϕ_j^0 , et si ϕ_{ju}^1 (ou ϕ_{jv}^1) représente la perturbation du premier ordre en $\vec{\mathcal{H}}$ appliqué suivant u (ou v), les formules (17) permettent d'obtenir sa contribution $\bar{\sigma}_{kuv}$ à la constante d'écran $\bar{\sigma}_{uv}$, moyennant les identifications déduites de (10), (11) et (20). Il est parfois indispensable de récrire ces formules de façon à pouvoir calculer séparément le terme de Lamb σ_{kuv}^L et le terme correctif σ_{kuv}^c qui composent $\bar{\sigma}_{kuv}$. On obtient dès lors les deux expressions suivantes qui sont équivalentes à (17) :

$$(53) \quad \sigma_{kuv}^L = \frac{e^2}{2mc^2} \int \frac{\phi_j^0{}^2}{r_k'^3} \left[\vec{r}_k^2 \delta_{uv} - u_k v_k \right] d\tau$$

$$(54) \quad \sigma_{kuv}^c = - \frac{e^2}{4mc^2} \int \frac{\phi_j^0{}^2}{r_k'^3} \left[(\vec{r}_k \times \vec{\nabla}_k)_u G_{jv} + (\vec{r}_k \times \vec{\nabla}_k)_v G_{ju} \right] d\tau$$

à condition qu'on ait la relation :

$$\sigma_{kuv} = \sigma_{kuv}^L + \sigma_{kuv}^c$$

Dans ces formules :

$\vec{r}_k$ est le vecteur-position du $k^{\text{ème}}$ électron par rapport au milieu 0 de la liaison pris comme origine du système d'axes ;

$\vec{r}'_k$ le vecteur-position du même électron par rapport au noyau actif ;

δ_{uv} le symbole de Kronecker.

Dans la pratique, nous sommes en fait intéressés par la valeur moyenne :

$$\bar{\sigma}_k = \frac{1}{3} (\sigma_{kxx} + \sigma_{kyy} + \sigma_{kzz})$$

Il est donc suffisant d'appliquer (53) et (54) aux déterminations des composantes principales du tenseur partiel $\vec{\sigma}_k$.

De la manière dont les fonctions de variation ϕ_{ju}^l ont été obtenues (Cf. Ière Partie - D.II), on convient de prendre :

$$(55) \quad G_{jx} = \frac{\phi_j^\circ G_{jx}}{\phi_j^\circ} = \frac{\phi_j^l}{\phi_j^\circ} = \frac{Ry \phi_j^{\circ\bar{x}}}{\phi_j^\circ}$$

$$(56) \quad G_{jy} = \frac{\phi_j^\circ G_{jy}}{\phi_j^\circ} = \frac{\phi_j^l}{\phi_j^\circ} = \frac{-Rx \phi_j^{\circ\bar{y}}}{\phi_j^\circ}$$

$$(57) \quad G_{jz} = \frac{\phi_j^\circ G_{jz}}{\phi_j^\circ} = \frac{\phi_j^l}{\phi_j^\circ} = \frac{\mathcal{R}_{(z)} \phi_j^\circ}{\phi_j^\circ}$$

où R définit la demi-distance internucléaire de la liaison représentée par ϕ_j° ;

$\mathcal{R}_{(z)}$ l'opérateur de rotation autour de l'axe des z avec lequel doit coïncider la ligne des noyaux de la liaison étudiée.

Si nous appelons ζ_i l'hybride partant de l'atome i et allant vers l'atome j , et ζ_j celle partant de l'atome j et allant vers l'atome i , nous pouvons mettre les formules précédentes sous la forme vectorielle unique suivante :

$$(58) \quad G_j = R (\overrightarrow{Om} \times \frac{\zeta_i - \zeta_j}{\zeta_i + \zeta_j} \vec{w}) + \vec{u} \times \frac{\mathcal{R}_{(z)} (\zeta_i + \zeta_j)}{\zeta_i + \zeta_j} \vec{v}$$

où $\vec{u}$, $\vec{v}$, $\vec{w}$ sont les vecteurs unitaires des axes Ox , Oy , Oz et où :

$$\overrightarrow{Om} = \vec{ux} + \vec{vy}$$

II.- SIMPLIFICATION INTRODUITE PAR LA SYMETRIE CYLINDRIQUE

L'application des formules (53) et (54) appelle quelques remarques si la liaison étudiée présente la symétrie cylindrique autour de son axe.

Si nous dirigeons le champ magnétique $\vec{H}$ parallèlement à la liaison, dans (57) l'opérateur de rotation $\mathcal{R}_{(z)}$ agissant sur la spinorbitale ϕ_j° génère la même spinorbitale : G_{jz} est de ce fait nul (à une constante près). Il s'ensuit que le terme correctif correspondant s'annule :

$$\sigma_{kzz}^c = 0$$

Deux cas sont à envisager :

1er cas : ϕ_j° est une orbitale de type " σ "

Le calcul du terme de Lamb se simplifie :

$$(59) \quad \overline{\sigma}_k^L = \frac{1}{3} \sum_u \sigma_{kuu}^L = \frac{e^2}{3mc^2} \int \frac{\phi_j^{\circ 2}}{r'^3} \vec{r}_{k'} \cdot \vec{r}'_k d\tau$$

Le calcul du terme correctif ne porte que sur celui du terme correctif intervenant dans le calcul de la composante tensorielle obtenue en appliquant le champ $\vec{\mathcal{H}}$ perpendiculairement à la liaison :

$$\overline{\sigma}_k^c = \frac{1}{3} (\sigma_{kxx}^c + \sigma_{ky y}^c)$$

ou encore :

$$\overline{\sigma}_k^c = \frac{1}{3} (2 \times \sigma_{kxx}^c) \quad \text{puisque } \sigma_{kxx}^c = \sigma_{ky y}^c$$

2ème cas : ϕ_j° est une orbitale de type " π "

Des orbitales de type π présentant la symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire apparaissent avec la triple liaison $C \equiv C$ de l'acétylène, qui est assurée par deux électrons σ et par deux paires d'électrons π . Nous nous intéressons uniquement à ces derniers que nous supposons convenablement décrits par deux fonctions d'espace π_x et π_y , combinaisons linéaires respectivement des orbitales atomiques $2p_{C_x}$ et $2p_{C_y}$. Comme ces deux bases sont dégénérées, il faut distinguer les levées de dégénérescence différentes suivant la direction d'application du champ.

a) Si le champ $\vec{\mathcal{H}}$ est appliqué parallèlement à la liaison, les fonctions propres adaptées à la perturbation seront :

$$\phi_j^{\circ} = \frac{\sqrt{2}}{2} \left[\pi_x + i \pi_y \right]$$

pour lesquelles $G_{jz} = 0$. Il ne reste donc que le terme de Lamb donné par :

$$\sigma_{kzz} = \frac{e^2}{4mc^2} \int \left[\pi_x^2 + \pi_y^2 \right] \frac{x^2 + y^2}{r'^3} d\tau$$

b) Si le champ $\vec{H}$ est appliqué normalement à la liaison, suivant $\vec{Ox}$ par exemple, la molécule perturbée ne présentera plus la symétrie cylindrique, l'une des paires d'électrons π sera décrite par π_x , l'autre par π_y . On calculera pour l'une de ces orbitales, π_x par exemple, suivant les directions d'application du champ $\vec{Ox}$ et $\vec{Oy}$, les termes σ_{kxx}^L et σ_{kxx}^c et les termes σ_{kyx}^L et σ_{kyx}^c . On conviendra de prendre les moyennes :

$$\overline{\sigma}_{km}^L = \frac{1}{2} (\sigma_{kxx}^L + \sigma_{kyx}^L)$$

$$\overline{\sigma}_{km}^c = \frac{1}{2} (\sigma_{kxx}^c + \sigma_{kyx}^c)$$

comme valeurs des composantes du tenseur $\vec{\sigma}_k$ que le champ soit appliqué suivant $\vec{Ox}$ ou suivant $\vec{Oy}$ (symétrie de révolution de la triple liaison). C'est pour cette raison qu'on notera dans les résultats :

$$\sigma_{xx}^L = \sigma_{yy}^L \quad (= \overline{\sigma}_{km}^L)$$

$$\sigma_{xx}^c = \sigma_{yy}^c \quad (= \overline{\sigma}_{km}^c)$$

Dans ces conditions :

$$\overline{\sigma}_k^L = \frac{1}{3} (\sigma_{kzz}^L + 2 \times \overline{\sigma}_{km}^L) = \frac{1}{3} (\sigma_{kzz}^L + 2 \times \sigma_{kxx}^L)$$

$$\overline{\sigma}_k^c = \frac{1}{3} (2 \times \overline{\sigma}_{km}^c) = \frac{1}{3} (2 \times \sigma_{kxx}^c)$$

III.- METHODE D'OBTENTION DE $\overline{\sigma}_k$

Les intégrales triples (53) et (54) à évaluer en coordonnées semi-polaires comportent trois centres : les deux noyaux entre lesquels est assurée la liaison, plus le proton étudié. Elles peuvent se réduire en intégrales doubles qu'on peut calculer en coordonnées polaires. Si le proton étudié se trouve sur l'axe inter-nucléaire, l'obtention de ces intégrales doubles est immédiate. Dans le cas contraire, il faut avoir recours à une méthode d'intégration numérique appropriée.

Dans la méthode développée par J.-R. DIDRY {22} et F. CABARET-JOLY {6}, on cherche en premier lieu à calculer des intégrales du type :

$$\int_0^{2\pi} \frac{f(\phi) d\phi}{r'^n} \quad (n = 1 \text{ ou } 3)$$

où r'^n est une fonction de ϕ , en gardant invariantes les coordonnées ρ et z .

De telles intégrales peuvent se mettre sous la forme suivante, en posant : $u = \frac{\phi}{2}$:

$$(60) \quad \int_0^\pi \frac{F(u) du}{(1 - k^2 \sin^2 u)^n} \quad (n = \frac{1}{2} \text{ ou } \frac{3}{2})$$

Elles s'expriment en définitive en fonction des intégrales elliptiques complètes de première et de deuxième espèces (qui sont tabulées {23} , ou qu'on programme en SUBROUTINE) :

$$K(k) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} (1 - k^2 \sin^2 u)^{-\frac{1}{2}} du$$

$$E(k) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} (1 - k^2 \sin^2 u)^{\frac{1}{2}} du$$

où k^2 , qui représente le carré de l'argument, dépend de l'abscisse X du proton étudié avec $X < 0$, de l'extremum $|\vec{R}_e|$ du rayon-vecteur $\vec{r}'$, et de la coordonnée radiale ρ du point courant :

$$k^2 = - \frac{4X\rho}{R_e^2 - 4X\rho}$$

Le calcul s'achèvera par l'évaluation des intégrales doubles résultant de cette intégration en ϕ . A cet effet, on passe en coordonnées polaires r et θ .

. L'angle θ restant invariable, l'intégration en r est effectuée en choisissant des pas variables justifiés par la densité électronique de l'électron dans la région de l'espace où se trouve le point courant, ce qui permet d'atteindre une précision suffisante.

. L'intégration par rapport à θ est effectuée en choisissant soit un pas constant, soit des pas variables adaptés à la position du proton étudié dans le plan d'intégration.

Lors de ces opérations, on utilise la règle de BOOLE-SIMPSON à 6 points pour la variable θ et à 4 points pour la variable r .

Dans un choix différent de l'abscisse X du proton étudié avec $X > 0$ (Cf. Figure III), on trouvera de la manière absolument analogue que précédemment, des intégrales du type :

$$(61) \quad \int_0^{\pi} \frac{F(u) du}{(1 + k^2 \sin^2 u)^n} \quad (n = \frac{1}{2} \text{ ou } \frac{3}{2})$$

où, cette fois,

$$k^2 = \frac{4X\rho}{R_e^2}$$

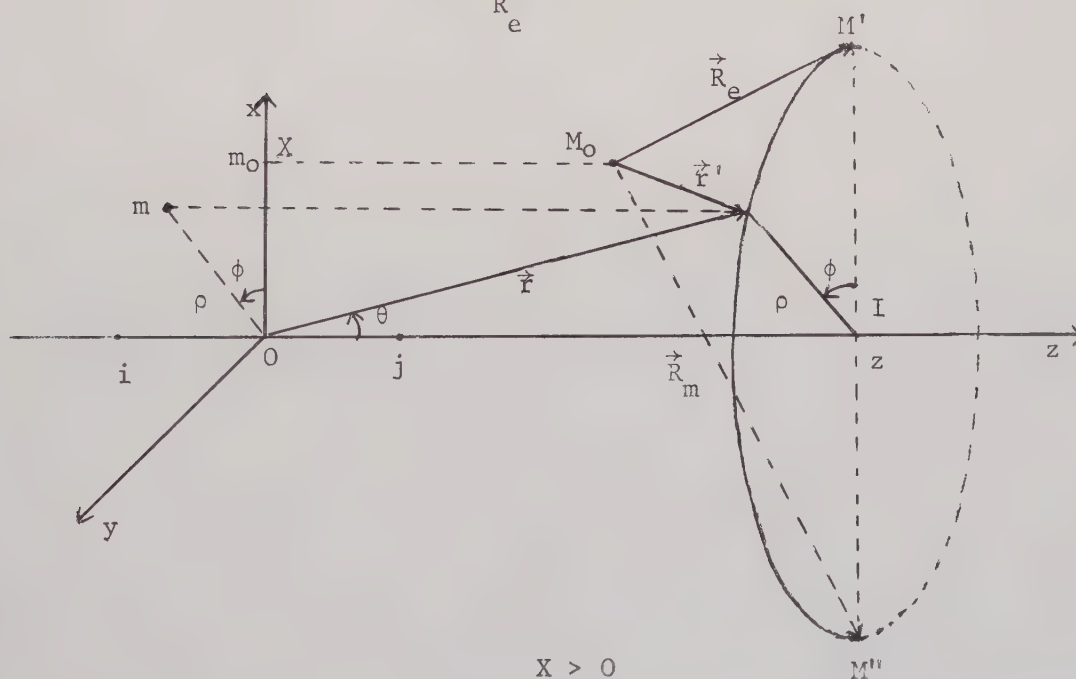


Figure III

Le calcul de ces intégrales fait intervenir les mêmes intégrales elliptiques complètes si on leur applique la méthode du changement de variable ou si on les déduit d'intégrales déjà connues par la règle de la dérivation sous le signe somme. On trouvera dans le Tableau III le résultat des équivalences essentielles dont on a besoin pour évaluer les intégrales (61). On poursuit, comme il est indiqué plus haut, le calcul des intégrales doubles obtenues après cette intégration en ϕ .

Ajoutons que les intégrales (53) et (54) peuvent également s'évaluer assez commodément par une sommation dans l'espace à 3 dimensions en utilisant suivant chacune des directions la méthode de SIMPSON avec un pas constant h égal à 0.5 u.a. et dans un intervalle de 16 u.a. (de - 8 u.a. à + 8 u.a. à une translation près).

Soulignons enfin que quelle que soit la méthode d'intégration utilisée, il est important d'éviter toute coïncidence entre le point M_0 (ou son symétrique par rapport à Oz si $X < 0$) et le point courant M . Pour éviter de telles coïncidences qui entraîneraient des difficultés d'évaluation de (53) et (54), le réseau d'intégration est disposé de manière que le point M_0 se trouve aussi près que possible du centre de la maille délimitée par les points d'intégration les plus voisins.

Intégration de 0 à $\frac{\pi}{2}$

$$\int (1 + k^2 \sin^2 u)^{\frac{1}{2}} du = \sqrt{1 + k^2} E \left(\sqrt{\frac{k^2}{1 + k^2}} \right)$$

$$\int \frac{du}{(1 + k^2 \sin^2 u)^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{\sqrt{1 + k^2}} K \left(\sqrt{\frac{k^2}{1 + k^2}} \right)$$

$$\int \frac{\cos^2 u du}{(1 + k^2 \sin^2 u)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\sqrt{1 + k^2}}{k^2} \left\{ K \left(\sqrt{\frac{k^2}{1 + k^2}} \right) - E \left(\sqrt{\frac{k^2}{1 + k^2}} \right) \right\}$$

$$\int \frac{\cos^4 u du}{(1 + k^2 \sin^2 u)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\sqrt{1 + k^2}}{3k^4} \left\{ (2 + 3k^2) K \left(\sqrt{\frac{k^2}{1 + k^2}} \right) - (2 + 4k^2) E \left(\sqrt{\frac{k^2}{1 + k^2}} \right) \right\}$$

$$\int \frac{du}{(1 + k^2 \sin^2 u)^{\frac{3}{2}}} = \frac{1}{\sqrt{1 + k^2}} E \left(\sqrt{\frac{k^2}{1 + k^2}} \right)$$

$$\int \frac{\cos^2 u du}{(1 + k^2 \sin^2 u)^{\frac{3}{2}}} = \frac{\sqrt{1 + k^2}}{k^2} \left\{ E \left(\sqrt{\frac{k^2}{1 + k^2}} \right) - \frac{1}{1 + k^2} K \left(\sqrt{\frac{k^2}{1 + k^2}} \right) \right\}$$

$$\int \frac{\cos^4 u du}{(1 + k^2 \sin^2 u)^{\frac{3}{2}}} = \frac{\sqrt{1 + k^2}}{k^4} \left\{ (2 + k^2) E \left(\sqrt{\frac{k^2}{1 + k^2}} \right) - 2 K \left(\sqrt{\frac{k^2}{1 + k^2}} \right) \right\}$$

$$\int \frac{\cos^6 u du}{(1 + k^2 \sin^2 u)^{\frac{3}{2}}} = \frac{\sqrt{1 + k^2}}{3k^6} \left\{ (8 + 13k^2 + 3k^4) E \left(\sqrt{\frac{k^2}{1 + k^2}} \right) - (8 + 9k^2) K \left(\sqrt{\frac{k^2}{1 + k^2}} \right) \right\}$$

Tableau III

Formules de transformation de quelques intégrales

B/. VALEURS CALCULEES DE CONSTANTES D'ECRAN1. Hydrogène moléculaire

Pour traiter la molécule H_2 , nous partons de la spinorbitale L.C.A.O. :

$$\phi_o = N \left[e^{-\epsilon r_1} + e^{-\epsilon r_2} \right]$$

La fonction de variation G_y associée lorsque le champ $\vec{H}$ est appliqué perpendiculairement à la liaison, suivant $\vec{Oy}$, aura pour expression :

$$G_y = \frac{\phi^1}{\phi_o} = \frac{R \times \phi_o^{\pi}}{\phi_o} = \frac{R \times \left[e^{-\epsilon r_1} - e^{-\epsilon r_2} \right]}{e^{-\epsilon r_1} + e^{-\epsilon r_2}}$$

Les diverses quadratures qui se présentent sont à deux centres et peuvent s'effectuer par voie analytique en adoptant les coordonnées sphéroïdales de foyers H_1 et H_2 (H_1 étant le proton étudié).

La valeur que nous avons trouvée pour $\bar{\sigma}(H_1)$ est en parfait accord avec celle que T. MINT, D. KLEPPNER, N.F. RAMSEY et H.G. ROBINSON {24} ont obtenue à partir d'expériences faites sur le maser à hydrogène atomique :

$$\bar{\sigma}_{\text{exp}}(H_2) = 26.43 (60) \text{ p.p.m}$$

D'autre part, le terme correctif, souvent désigné par $-\bar{\sigma}_n^P$ lorsque l'origine est prise au proton étudié, vaut expérimentalement de 0.55 à 0.60×10^{-5} , d'après des mesures d'interaction de spin-rotationnel {25} . La valeur théorique que nous avons obtenue pour $-\bar{\sigma}_n^P$ est entachée d'une incertitude comparable à celle de $\bar{\sigma}_{\text{théorique}}$.

HYDROGENE H₂

Données : Distance internucléaire : $2R = 1.42 \text{ u.a.}$
(MUSHER) {26}

Coefficient de l'exponentielle : $\epsilon = 1.170$
(PITZER)

Résultats :

(unité p.p.m)

$\bar{\sigma}^L = 25.744$	$\bar{\sigma}^C = 0.694$	$\bar{\sigma} = 26.438$
---------------------------	--------------------------	-------------------------

$-\frac{P}{\sigma_n} = 5.471$

2. Méthane

La détermination de la valeur absolue de la constante d'écran du méthane est particulièrement importante du fait que ce composé sert de référence par rapport à laquelle les déplacements chimiques des autres composés sont rapportés.

Nous avons utilisé une fonction d'onde construite sur une base minimum d'orbitales atomiques de valence du type de Slater et dont les orbitales moléculaires localisées ont été déterminées par RUSSEL M. PITZER {21}.

Par addition des valeurs trouvées provenant de la contribution de deux spinorbitales assurant la liaison du proton étudié et de celles équivalentes de six électrons participant aux trois autres liaisons carbone-hydrogène, on obtient :

$$\bar{\sigma}_{\text{th}} (\text{CH}_4) = 30.57 \text{ p.p.m.}$$

Ce résultat est en parfait accord avec l'expérience {27}

$$\bar{\sigma}_{\text{exp}} (\text{CH}_4) = 30.63 \text{ p.p.m.}$$

Il convient de noter quelques propriétés moléculaires calculées avec la même fonction propre (⌘) :

$$\text{Energie} : E_{\text{th}} = - 40.18727 \text{ u.a.}$$

$$E_{\text{exp}} = - 40.526 \text{ u.a.}$$

Constante de force :

$$k_{\text{th}} = 23.5 \text{ m dyn/\AA}$$

$$k_{\text{exp}} = 23.47 \text{ m dyn/\AA}$$

(⌘) D'autres grandeurs ont été calculées par PITZER avec des résultats aussi excellents : constante de couplage quadrupolaire, moment octopolaire, etc...

3. Ethane

Si nous admettons la structure tétraédrique régulière pour les diverses liaisons issues de chacun de deux atomes de carbone, en plus des contributions déjà connues de deux spinorbitales localisées assurant la liaison du proton étudié et de celles équivalentes de quatre électrons participant aux deux liaisons carbone-hydrogène adjacentes, déduites des résultats trouvés pour le méthane, nous conviendrons de déterminer encore au niveau du proton étudié la contribution due à la liaison carbone-carbone d'une part, et celle des liaisons carbone-hydrogène constituant le groupement méthyle d'autre part.

a) Contribution due à la liaison C-C

Nous avons utilisé les orbitales localisées calculées par N. TRINAJSTIĆ {28} dans le cas de la libre rotation, et celles déterminées par RUSSEL M. PITZER {29} si on envisage les deux configurations étoilée et éclipse.

Nous obtenons pour les deux électrons σ qui assurent la liaison carbone-carbone une contribution de + 0.750 p.p.m. qui ne dépend pas de la configuration supposée du système.

On remarque que cette valeur est comparable avec celle qu'a trouvée F. CABARET-JOLY {6} :

$$\overline{\sigma}_{\text{C-C}} = + 0.705 \text{ p.p.m.}$$

et celle que Y. BOUTEILLER {30} a déduite du diagramme d'isoécran de la liaison C-C :

$$\overline{\sigma}_{\text{C-C}} = + 0.755 \text{ p.p.m.}$$

b) Contribution due au groupement méthyle

Pour les trois liaisons carbone-hydrogène appartenant au groupement méthyle, la contribution est évaluée en admettant l'hypothèse de la libre rotation. Au cours de la libre rotation, chacune des liaisons carbone-hydrogène donnera lieu au même effet moyen. Il suffira donc d'examiner la contribution de la seule liaison C-H₁.

On considère comme plan de figure le plan π passant par l'axe de symétrie ternaire Cz du groupement méthyle et contenant le point M_O où l'on fait le calcul. On repèrera la position de ce point par rapport à la liaison en libre rotation $C-H_1$ par le module du rayon-vecteur $\vec{r} = \overrightarrow{CM_O}$ et par l'angle $u = (CM_O, CH_1)$.

Pour effectuer les moyennes nécessaires, il conviendra de se servir de la relation :

$$(62) \quad \cos u = \cos (70^\circ 32') \cos \beta + \sin (70^\circ 32') \sin \beta \cos \phi$$

où l'angle $\beta = (CM_O, Cz')$ et l'angle semi-polaire ϕ définit la position instantanée du plan π' contenant la liaison $C-H_1$ par rapport au plan de figure π {31}.

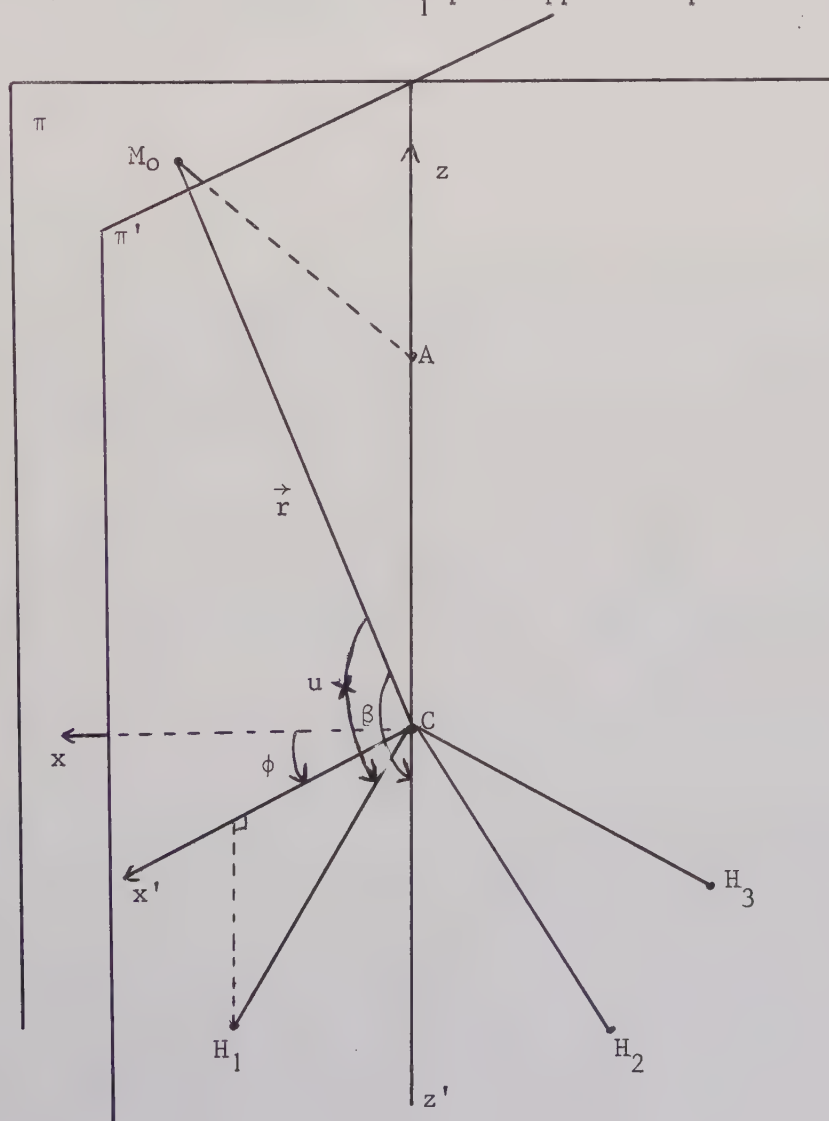


Figure IV. Groupement méthyle en libre rotation

Pour calculer la contribution $\bar{\sigma}$ en M_0 de la spinorbitale $C-H_1$, il suffit, connaissant la valeur de β , de donner diverses valeurs à ϕ . L'intervalle de variation de ϕ peut être limité de 0 à π étant données les contributions égales des angles ϕ et $-\phi$. A chaque ϕ correspond une valeur de u définie par (62), permettant de déterminer la position de M_0 par rapport à $C-H_1$ et d'atteindre la contribution instantanée $\bar{\sigma}_i(\phi)$ de la spinorbitale $C-H_1$. La dernière étape du calcul consiste à effectuer la moyenne :

$$(63) \quad \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \bar{\sigma}_i(\phi) d\phi$$

Pour avoir les $\bar{\sigma}_i(\phi)$, nous faisons varier ϕ dans l'intervalle $(0, \pi)$ avec un pas constant égal à $\frac{\pi}{18}$, et pour effectuer (63), nous avons recours à la méthode d'intégration numérique de SIMPSON.

Compte tenu des six électrons présents dans les trois liaisons équivalentes carbone-hydrogène, nous arrivons à une contribution due au groupement méthyle en libre rotation égale à :

$$\bar{\sigma}_{CH_3} = 3 \times 0.254 = 0.762 \text{ p.p.m.}$$

Ce résultat diffère nettement de la valeur calculée par F. CABARET-JOLY :

$$\bar{\sigma}_{CH_3} = -0.019 \text{ p.p.m.}$$

et de celle déduite du diagramme d'isoécran établi pour la liaison C-H du méthane par Y. BOUTEILLER :

$$\bar{\sigma}_{CH_3} = +0.180 \text{ p.p.m.}$$

Cette nette divergence trouverait son explication, d'une part dans le choix différent de la fonction de variation $\vec{G}$, d'autre part dans une certaine polarité des liaisons carbone-hydrogène telles qu'elles sont représentées par les orbitales localisées, ce dernier facteur jouant certainement le rôle prépondérant. Il doit apparaître dans ces liaisons hétéronucléaires un transfert d'électrons depuis le carbone vers l'hydrogène en accord avec l'examen du diagramme d'isoécran correspondant qui conduit à écrire :



On trouve alors pour l'éthane :

une contribution de		25.196	due à la liaison C-H du proton étudié,
"	""	"	2 × 1.791 due aux deux liaisons C-H adjacentes,
"	""	"	0.750 due à la liaison C-C,
"	""	"	(3 × 0.254) due au groupement méthyle en libre rotation)

ce qui donne par additivité :

$$\bar{\sigma}_{\text{th}} (\text{C}_2 \text{H}_6) = 30.29 \text{ p.p.m.}$$

METHANE ET SERIE ALIPHATIQUE

(O.L. DE PITZER)

Données (PITZER)Angle de valence : $109^{\circ}28'$

Distance internucléaire : 2.05 u.a.

Paramètres :

$$H : 1s_H : \epsilon = 1.17$$

$$C \left\{ \begin{array}{l} 1s_C : \gamma = 5.68 \\ 2s_C : \alpha = 1.76 \\ 2p_C : \beta = 1.76 \end{array} \right.$$

RésultatsA/. LIAISON C-H DU PROTON ETUDIE

(Méthane)

$\overline{\sigma}_1^L = 24.424$	$\overline{\sigma}_1^C = 0.772$	$\overline{\sigma}_1 = 25.196$
----------------------------------	---------------------------------	--------------------------------

B/. LIAISONS C-H ADJACENTES

(Méthane)

(Résultat pour les 6 électrons
assurant les 3 liaisons C-H)

$\overline{\sigma}_2^L = 4.577$	$\overline{\sigma}_2^C = 0.797$	$\overline{\sigma}_2 = 5.374$
---------------------------------	---------------------------------	-------------------------------

C/. LIAISON C-C
(Ethane)

Données :

Distances internucléaires : C-C = 2.91589610 u.a. (LIPSCOMB)

C-H = 2.05 u.a. (PITZER)

Résultats (pour 1 électron)

CONFIGURATION DE LA LIBRE ROTATION

$\vec{H}$ suivant $O\vec{z}$	$\vec{H}$ suivant $O\vec{x}$	$\vec{H}$ suivant $O\vec{y}$	$\bar{\sigma}$
$\sigma_{zz}^L = 0.472$	$\sigma_{xx}^L = 0.431$	$\sigma_{yy}^L = -0.360$	$\bar{\sigma} = 0.375$
$\sigma_{zz}^c = 0.$	$\sigma_{xx}^c = 0.394$	$\sigma_{yy}^c = 0.187$	
$\sigma_{zz} = 0.472$	$\sigma_{xx} = 0.825$	$\sigma_{yy} = -0.173$	

CONFIGURATION ETOILEE

$\vec{H}$ suivant $O\vec{z}$	$\vec{H}$ suivant $O\vec{x}$	$\vec{H}$ suivant $O\vec{y}$	$\bar{\sigma}$
$\sigma_{zz}^L = 0.515$	$\sigma_{xx}^L = 0.302$	$\sigma_{yy}^L = -0.515$	$\bar{\sigma} = 0.376$
$\sigma_{zz}^c = 0.$	$\sigma_{xx}^c = 0.563$	$\sigma_{yy}^c = 0.263$	
$\sigma_{zz} = 0.515$	$\sigma_{xx} = 0.865$	$\sigma_{yy} = -0.252$	

CONFIGURATION ECLIPSEE

$\vec{H}$ suivant $O\vec{z}$	$\vec{H}$ suivant $O\vec{x}$	$\vec{H}$ suivant $O\vec{y}$	$\bar{\sigma}$
$\sigma_{zz}^L = 0.514$	$\sigma_{xx}^L = 0.303$	$\sigma_{yy}^L = -0.514$	$\bar{\sigma} = 0.375$
$\sigma_{zz}^c = 0.$	$\sigma_{xx}^c = 0.562$	$\sigma_{yy}^c = 0.261$	
$\sigma_{zz} = 0.514$	$\sigma_{xx} = 0.865$	$\sigma_{yy} = -0.253$	

D/. LIAISON C-H LOINTAINE

(Ethane)

CONFIGURATION DE LA LIBRE ROTATION

(Résultat pour une paire d'électrons)

$\overline{\sigma}^L = 0.354$	$\overline{\sigma}^C = - 0.100$	$\overline{\sigma} = 0.254$
-------------------------------	---------------------------------	-----------------------------

(Résultat pour le groupement méthyle)

$\overline{\sigma}^L = 1.062$	$\overline{\sigma}^C = - 0.300$	$\overline{\sigma} = 0.762$
-------------------------------	---------------------------------	-----------------------------

4. Propane et isobutane

L'ensemble des résultats calculés jusqu'ici pour les différentes liaisons carbone-hydrogène et pour la liaison carbone-carbone nous permet de dresser un Tableau de valeurs utilisables dans une systématique théorique. La méthode d'additivité par liaisons nous donne la possibilité d'obtenir rapidement la constante d'écran des composés comportant uniquement ces liaisons.

Contribution moyenne
dues aux liaisons C-H et C-C

(Résultats pour 1 paire d'électrons)

Liaisons	$\bar{\sigma}$
Liaison C-H du proton étudié	25.196
Liaison C-H adjacente	1.791
Liaison C-H lointaine (en libre rotation)	0.254
Liaison C-C	0.750

Tableau IV

Ainsi, pour le proton du groupe méthylène du propane, on aura :

une contribution de	25.196	due à la liaison C-H du		proton étudié
"	""	"	1.791	due à la liaison C-H adja-
				cente
"	""	"	2×0.750	due aux deux liaisons C-C,
			$2 \times (3 \times 0.254)$	due aux deux groupements
				méthyle en libre rotation

Il en résulte par additivité :

$$\bar{\sigma}_{\text{th}} (\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 = 30.00 \text{ p.p.m.}$$

Pour le proton du groupe méthine de l'isobutane, on trouvera :

une contribution de	25.196	due à la liaison C-H du
		proton étudié
"	"	"
	3×0.750	due aux trois liaisons C-C,
"	"	"
	$3 \times (3 \times 0.254)$	due aux trois groupements
		méthyle en libre rotation

D'où, par additivité :

$$\bar{\sigma}_{\text{th}} ((\text{CH}_3)_3 \text{CH}) = 29.73 \text{ p.p.m.}$$

Nous avons calculé quelques constantes d'écran de carbures acycliques de la série aliphatique. D'après le spectre de raies de résonance obtenu, nous pouvons conclure que le proton du groupe méthine (CH) absorbe à gauche des protons correspondants du groupe méthylène (CH_2) qui, à leur tour, émettent le signal d'absorption à gauche des protons correspondants du groupe méthyle (CH_3). La théorie confirme ainsi un phénomène d'expérience tout à fait général {32}.

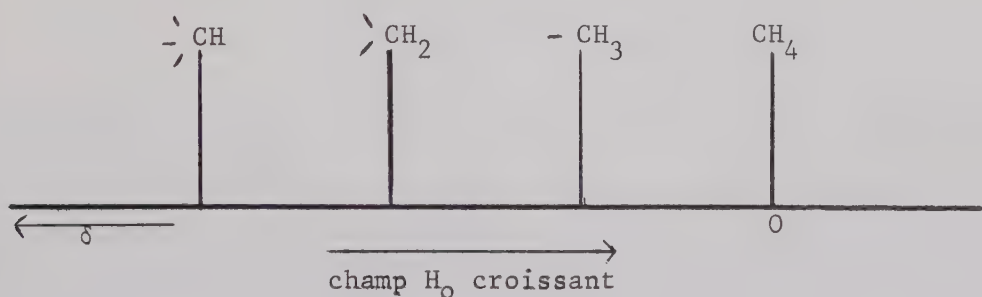


Figure V. Raies de résonance de protons aliphatiques
(H_0 : module de $\vec{H}$)

5. Acétylène

En effectuant nos calculs avec les orbitales localisées déterminées par N. TRINAJSTIĆ [28], nous trouvons comme valeur absolue de la constante d'écran de l'acétylène :

$$\bar{\sigma}_{\text{th}} (\text{C}_2\text{H}_2) = 29.19 \text{ p.p.m.}$$

De l'analyse des contributions des différentes orbitales de l'acétylène, on peut faire les quelques remarques suivantes :

a) La contribution de l'orbitale σ (C-C) de l'acétylène est 2.22 fois plus grande que celle de l'orbitale correspondante de l'éthane. Les deux liaisons sont dans des états d'hybridation différents, mais cela ne justifie pas une différence notable de ces contributions. L'écart observé s'explique par une corrélation d'espace : pour une distance sensiblement la même par rapport au centre de gravité électronique de la liaison, un proton situé sur l'axe internucléaire subit un effet d'écran beaucoup plus grand que s'il se trouve en dehors. Le diagramme d'isoécran établi pour la liaison σ (C-C) permet plus aisément de prévoir cette constatation.

Dans les calculs de F. CABARET-JOLY, on trouve les résultats contraires, car si pour l'éthane la contribution due à la liaison σ (C-C) est égale à 0.705 p.p.m., dans l'acétylène, elle ne vaut que 0.22 p.p.m.

La comparaison de ces différentes valeurs montre donc qu'en définitive, c'est le choix de la fonction de variation $\vec{G}$ qui est déterminant dans le calcul.

b) La contribution due à la liaison $\text{C}_2\text{-H}_2$ lointaine est négative d'après le résultat de F. CABARET-JOLY :

$$\bar{\sigma}_{\text{C}_2\text{-H}_2} = - 0.07.10^{-6}$$

Le diagramme d'isoécran établi par Y. BOUTEILLER pour la liaison $\text{C}_1\text{-H}_1$ montre en effet que le proton H_2 se trouve effectivement dans une zone à effet paramagnétique prépondérant. Or, la valeur que nous avons trouvée pour cette contribution est positive. Ce résultat semble accréditer l'idée que les liaisons carbone-hydrogène de l'acétylène représentées par des orbitales localisées sont polaires.

Aussi, au lieu de liaisons purement covalentes C-H, aurait-on plus exactement des liaisons du type : $\text{C} - \text{H}$. Ce transfert de charge électronique depuis l'atome d'hydrogène vers l'atome de carbone hybridé δp est prévisible en raison du degré d'insaturation de l'atome de carbone acétylénique lui conférant une électro-négativité supérieure à celle de l'atome de carbone tétraédrique. Il suffirait à provoquer une modification topologique du diagramme d'isoécran, ayant pour effet de reculer la ligne 0 au-delà de H_2 et d'affecter en ce point une valeur positive de la contribution due à cette liaison polarisée C - H.

c) La contribution due aux électrons π de la triple liaison $\text{C} \equiv \text{C}$ est assez forte. Nous pouvons l'expliquer en considérant l'anisotropie diamagnétique :

$$\Delta\sigma = \sigma_{zz} - \sigma_{xx} = 5.32 \text{ p.p.m.}$$

Une étude théorique de POPLÉ {33} basée sur la notion de courants circulants montre que si le champ extérieur $\mathcal{H}$ est appliqué parallèlement à l'axe inter-nucléaire, les électrons π peuvent circuler à l'intérieur des orbitales π présentant dans leur ensemble la symétrie cylindrique autour de cet axe. Cette circulation de courant "blinde" le proton étudié, en y créant un champ induit opposé au champ appliqué. Si, par contre, le champ extérieur est perpendiculaire à l'axe internucléaire, on ne peut plus envisager une circulation des électrons π . Il induit plutôt à l'intérieur des noyaux de carbone des dipôles nucléaires dont les lignes de force passant dans le voisinage du proton étudié créent un "blindage" moins fort que dans le cas précédent. D'où la valeur élevée de l'anisotropie diamagnétique.

Le bilan de l'application du champ $\mathcal{H}$ sur les électrons π aboutit donc à une contribution de leur part provoquant la résonance protonique vers le champ fort.

Notons que PETERS {34} a traité l'acétylène dans son état $1\Sigma_g^+$. En utilisant comme condition de localisation l'élimination de l'orbitale de symétrie $(1S_{H_1} + 1S_{H_2})$ dans la représentation de la liaison carbone-carbone, il a trouvé - à quelques détails près - les mêmes orbitales localisées que TRINAJSTIĆ. Néanmoins, la méthode de localisation mise en oeuvre par ce dernier présente l'avantage de ne pas encourir les critiques que KALDOR {35} a formulées contre celle utilisée par PETERS.

ACETYLENE

(O.L. DE TRINAJSTIĆ)

Données (LIPSCOMB)

Distances internucléaires : C-C = 2.281 u.a.

C-H = 2.002 u.a.

Paramètres	$1S_H$	$\epsilon = 1.200$
C	$1S_C$	$\gamma = 5.680$
	$2S_C$	$\alpha = 1.625$
	$2p_C$	$\beta = 1.625$

RésultatsCONTRIBUTION DUE AUX LIAISONS (C-H)

Liaison C_1-H_1	Liaison C_2-H_2
$\bar{\sigma}_1^L = 22.472$	$\bar{\sigma}_2^L = 0.310$
$\bar{\sigma}_1^C = - 0.749$	$\bar{\sigma}_2^C = 0.427$
$\bar{\sigma}_1 = 21.723$	$\bar{\sigma}_2 = 0.737$

CONTRIBUTION DUE A LA LIAISON $\sigma(C-C)$

$\bar{\sigma}^L = 0.710$	$\bar{\sigma}^C = 0.965$	$\bar{\sigma} = 1.675$
--------------------------	--------------------------	------------------------

CONTRIBUTION DUE AUX LIAISONS $\pi(C \equiv C)$

$\mathcal{K}$ suivant $\vec{Oz}$	$\mathcal{K}$ suivant $\vec{Ox}$ (ou $\vec{Oy}$)	$\bar{\sigma}$
$\sigma_{zz}^L = 8.986$	$\sigma_{xx}^L = \sigma_{yy}^L = - 2.940$	$\bar{\sigma} = 5.050$
$\sigma_{zz}^C = 0.$	$\sigma_{xx}^C = \sigma_{yy}^C = 6.006$	
$\sigma_{zz} = 8.986$	$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 3.066$	

Résultat final : $\bar{\sigma}(C-H) = 29.185$ p.p.m.

6. Ethylène

Nous avons effectué les calculs avec les orbitales localisées obtenues par U. KALDOR {35}. Il résulte, par additivité, des résultats trouvés :

$$\bar{\sigma}_{th} = (C_2H_4) = 25.74 \text{ p.p.m.}$$

a) Les contributions dues aux électrons assurant les différentes liaisons carbone-hydrogène soulèvent les mêmes remarques que celles qui sont déjà développées à propos de l'acétylène.

Ces valeurs sont nettement différentes de celles qu'on calculerait avec des liaisons carbone-hydrogène purement covalentes. Sur le diagramme d'isoécran établi pour la liaison C_1-H_1 , on relève les contributions suivantes de ces liaisons:

$$\bar{\sigma}_{C_1-H_1} = 24.54 \text{ p.p.m.}$$

$$\bar{\sigma}_{C_1-H_2} = 0.65 \text{ p.p.m.}$$

$$\bar{\sigma}_{C_2-H_3} = 0.22 \text{ p.p.m.}$$

$$\bar{\sigma}_{C_2-H_4} = 0.06 \text{ p.p.m.}$$

La divergence observée trouvera son explication dans le caractère partiellement polaire des liaisons carbone-hydrogène représentées par les orbitales localisées. Comme pour l'acétylène, au lieu d'avoir des liaisons covalentes C-H, on a, en réalité, des liaisons polarisées C - H, consécutives au drainage d'une partie de la population électronique assurant ces liaisons depuis les atomes d'hydrogène vers les atomes de carbone hybridés sp^2 .

b) La contribution négative due aux liaisons-bananes peut s'expliquer par une corrélation d'espace.

En effet, le proton étudié se trouve au-dessus du cycle formé par ces liaisons. Il est dans une région de faible délocalisation électronique, alors que la région de ce cycle est caractérisée par une forte localisation électronique.

Ici, on ne peut plus différencier les électrons σ et les électrons π assurant par leur "mélange" ces liaisons-bananes, formant de ce fait un cycle comparable plutôt au cycle aliphatique qu'au cycle aromatique. On observera donc le phénomène inverse de ce qui se passe avec le cycle benzénique où dans la région de forte délocalisation électronique, on a une contribution positive, tandis que dans la zone de faible localisation électronique (plan nodal), on l'obtient négative (π).

Le "blindage" peu élevé du proton étylénique doit donc être attribué à une appréciable correction paramagnétique due au système d'électrons ($\sigma + \pi$).

Ajoutons qu'en retenant pour représenter la double liaison carbone-carbone la fonction de liaison qui utilise les orbitales symétrique et antisymétrique σ et π , on trouve pour l'éthylène :

une contribution de	26.788 p.p.m.	due aux liaisons C-H ;
"	"	" 0.810 p.p.m. due à la liaison σ (C-C) ;
"	"	" 1.250 p.p.m. due à la liaison π (C=C) ;

ce qui donne, par additivité :

$$\bar{\sigma}_{th} (C_2H_4) = 29.25 \text{ p.p.m.}$$

valeur comparable à celle trouvée par d'autres auteurs ($\pi\pi$).

Les protons de l'éthylène absorberaient donc à droite de ceux de l'acétylène, et le déplacement chimique correspondant serait :

$$\bar{\delta} = \bar{\sigma} (CH_4) - \bar{\sigma} (C_2H_4) = 1.32 \text{ p.p.m.}$$

L'expérience contredit une telle conclusion.

(π) On peut se référer utilement à ce sujet au diagramme de L.E. JOHNSON et F.A. BOVEY, J. Chem. Phys., 29, 1012 (1958)

($\pi\pi$) En utilisant ce modèle, FIXMAN a trouvé :

$$\bar{\sigma}_{th} (C_2H_4) = 30.0 \text{ p.p.m.}$$

Cf. M. FIXMAN, J. Chem. Phys., 35, 679 (1961).

ETHYLENE
(O.L. DE U. KALDOR)

Données (LIPSCOMB)

Distances internucléaires : C-C = 2.55146 u.a.
C-H = 2.02202 u.a.

Angles de valence : $\widehat{\text{C C H}} = 120^\circ$ $\widehat{\text{H C H}} = 120^\circ$

Paramètres

$1s_{\text{H}}$:	$\epsilon = 1.200$
$1s_{\text{C}}$:	$\gamma = 5.680$
$2s_{\text{C}}$:	$\alpha = 1.625$
$2p_{\text{C}}$:	$\beta = 1.625$

C {

Résultats

CONTRIBUTION DUE AUX LIAISONS (C-H) ADJACENTES

Liaison C_1H_1	Liaison $\text{C}_1\text{-H}_2$
$\sigma_1^{\text{L}} = 23.516$	$\sigma_2^{\text{L}} = 1.531$
$\sigma_1^{\text{C}} = - 0.139$	$\sigma_2^{\text{C}} = 0.883$
$\sigma_1 = 23.377$	$\sigma_2 = 2.414$

CONTRIBUTION DUE AUX LIAISONS (C-H) LOINTAINES

Liaison $\text{C}_2\text{-H}_3$	Liaison $\text{C}_2\text{-H}_4$
$\sigma_3^{\text{L}} = 0.297$	$\sigma_4^{\text{L}} = 0.414$
$\sigma_3^{\text{C}} = - 0.066$	$\sigma_4^{\text{C}} = 0.352$
$\sigma_3 = 0.231$	$\sigma_4 = 0.766$

CONTRIBUTION DUE AUX LIAISONS-BANANES
(Résultat pour 1 électron)

$\mathcal{H}$ suivant $\vec{Oz}$	$\mathcal{H}$ suivant $\vec{Ox}$	$\mathcal{H}$ suivant $\vec{Oy}$	$\bar{\sigma}$
$\sigma_{zz}^{\text{L}} = 6.340$	$\sigma_{xx}^{\text{L}} = 1.306$	$\sigma_{yy}^{\text{L}} = 1.531$	$\bar{\sigma} = - 0.262$
$\sigma_{zz}^{\text{C}} = - 9.112$	$\sigma_{xx}^{\text{C}} = 1.571$	$\sigma_{yy}^{\text{C}} = - 2.421$	
$\sigma_{zz} = - 2.772$	$\sigma_{xx} = 2.877$	$\sigma_{yy} = - 0.890$	

Résultat final : $\bar{\sigma} (\text{C}_2\text{H}_4) = 25.74 \text{ p.p.m.}$

C/. DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS

1. Diagramme d'isoécran de H_2

J-R. DIDRY, F. CABARET et J. GUY {36} ont souligné que, même si la molécule H_2 ne se trouve pas liée de manière invariable à un troisième noyau, la construction de son diagramme constitue une étude préliminaire indispensable fort instructive permettant, par analogies, de dégager certaines règles générales. En construisant ce diagramme, nous cherchons justement à savoir l'influence du choix du vecteur $\vec{G}$ dont le formalisme que nous avons développé a fourni l'expression analytique. La Figure VI donne le diagramme que nous avons obtenu tandis que la Figure VII reproduit celui que Y. BOUTEILLER {30} a établi dans le cadre de la méthode de GUY et TILLIEU {5}. Le mode de construction des deux diagrammes est identique.

La comparaison de ces deux diagrammes met en évidence les analogies de structure topologique suivantes :

- une zone positive et deux zones négatives symétriques : ces zones se trouvent séparées par une surface de révolution à deux nappes (Ligne 0) dont les traces finissent par tendre vers les droites $\theta = \pm 54^\circ 44'$ à très grande distance (les directions $\theta = \pm 54^\circ 44'$ caractérisent les zéros de la relation asymptotique) ;
- des surfaces d'isoécran presque assimilables à des sphères concentriques dans la zone positive.

Le tableau comparatif suivant montre toutefois que la différence à souligner apparaît dans le fait que la zone positive de notre diagramme est plus resserrée que celle de Y. BOUTEILLER, tandis que les zones négatives que nous avons obtenues sont plus dilatées que les siennes.

Tableau comparatif de deux diagrammes d'isoécran H_2

	Diagramme de la Figure VI (PRESENT TRAVAIL)	Diagramme de la Figure VII (d'après Y. BOUTEILLER)
Suivant l'axe de la liaison	La <u>Ligne 0</u> coupe l'axe de la liaison à 3.3. u.a. du centre de gravité électronique, se rapproche de la direction $\theta = + 77^\circ 30'$ et tend à l'infini vers la direction $\theta = + 54^\circ 44'$. La <u>Ligne - 0.005</u> coupe l'axe de la liaison à 12.8 u.a. du centre de gravité électronique.	La <u>Ligne 0</u> coupe l'axe de la liaison à 4 u.a. du centre de gravité électronique et tend sans inflexion à l'infini vers la direction $\theta = + 54^\circ 44'$. La <u>Ligne - 0.005</u> coupe l'axe de la liaison à 9.6 u.a. du centre de gravité électronique.
Suivant la médiatrice à la ligne des noyaux	La <u>Ligne 0.005</u> coupe la médiatrice à la ligne des noyaux à 5.6 u.a. du centre de gravité électronique.	La <u>Ligne 0.005</u> coupe la médiatrice à la ligne des noyaux à 8 u.a. du centre de gravité électronique.
Dans la zone positive	Les lignes assimilables à des cercles concentriques se trouvent entre : $\bar{\sigma} = 2.0$ p.p.m. et $\bar{\sigma} = 0.5$ p.p.m.	Les lignes assimilables à des cercles concentriques se trouvent entre : $\bar{\sigma} = 5.0$ p.p.m. et $\bar{\sigma} = 0.2$ p.p.m.

Tableau V

Le choix de $\vec{G}$ ne modifie donc pas fondamentalement le diagramme d'isoécran de H_2 . Pour d'autres orbitales de type σ , il est à prévoir que la structure topologique des diagrammes d'isoécran trouvée par J. DIDRY et Y. BOUTEILLER sera conservée dans son ensemble lorsqu'on fera un choix du vecteur $\vec{G}$ analogue à celui que nous avons utilisé pour le calcul des constantes d'écran associées à ces orbitales.

Figure VI

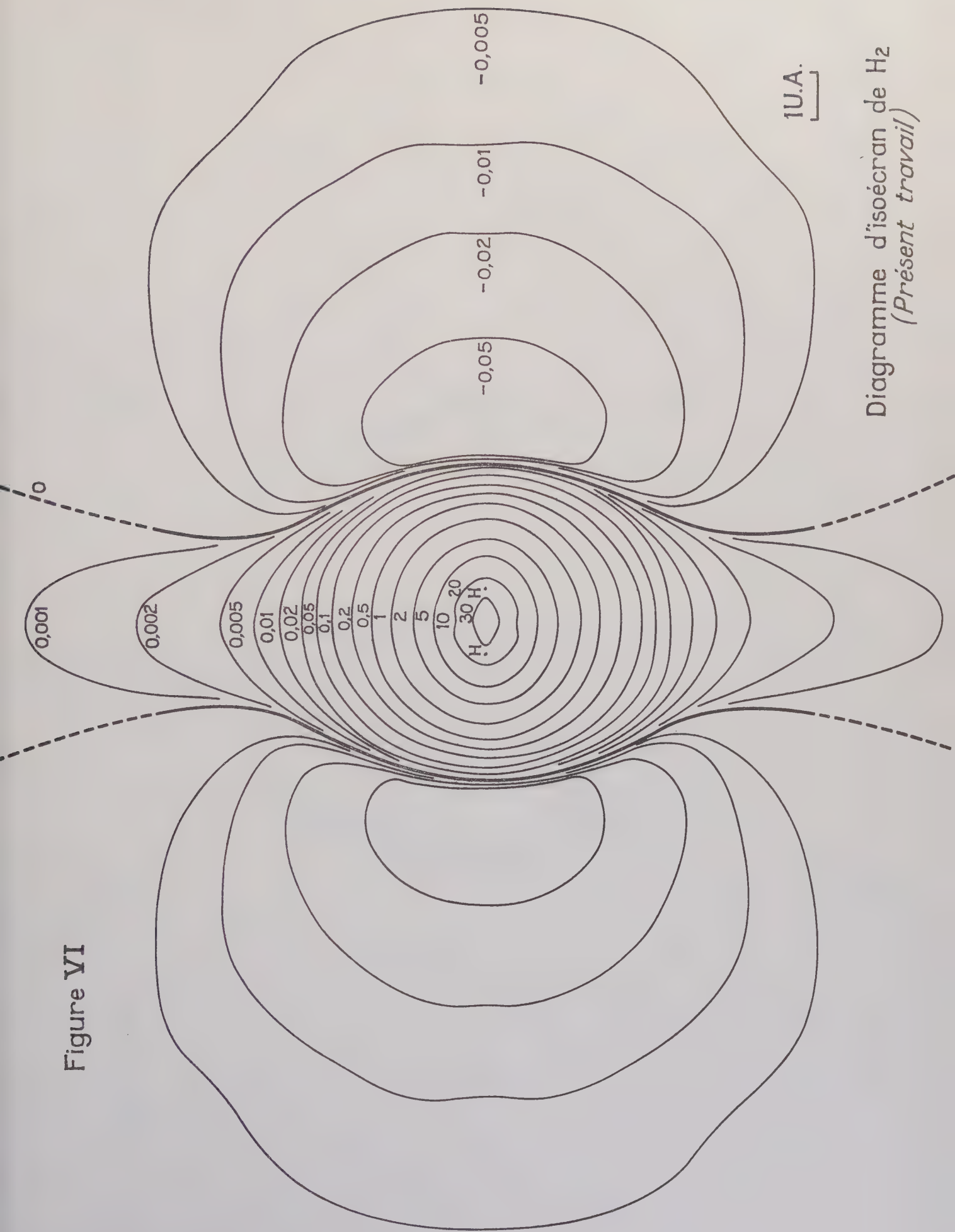


Diagramme d'isoécran de H_2
(Présent travail)

Figure VII

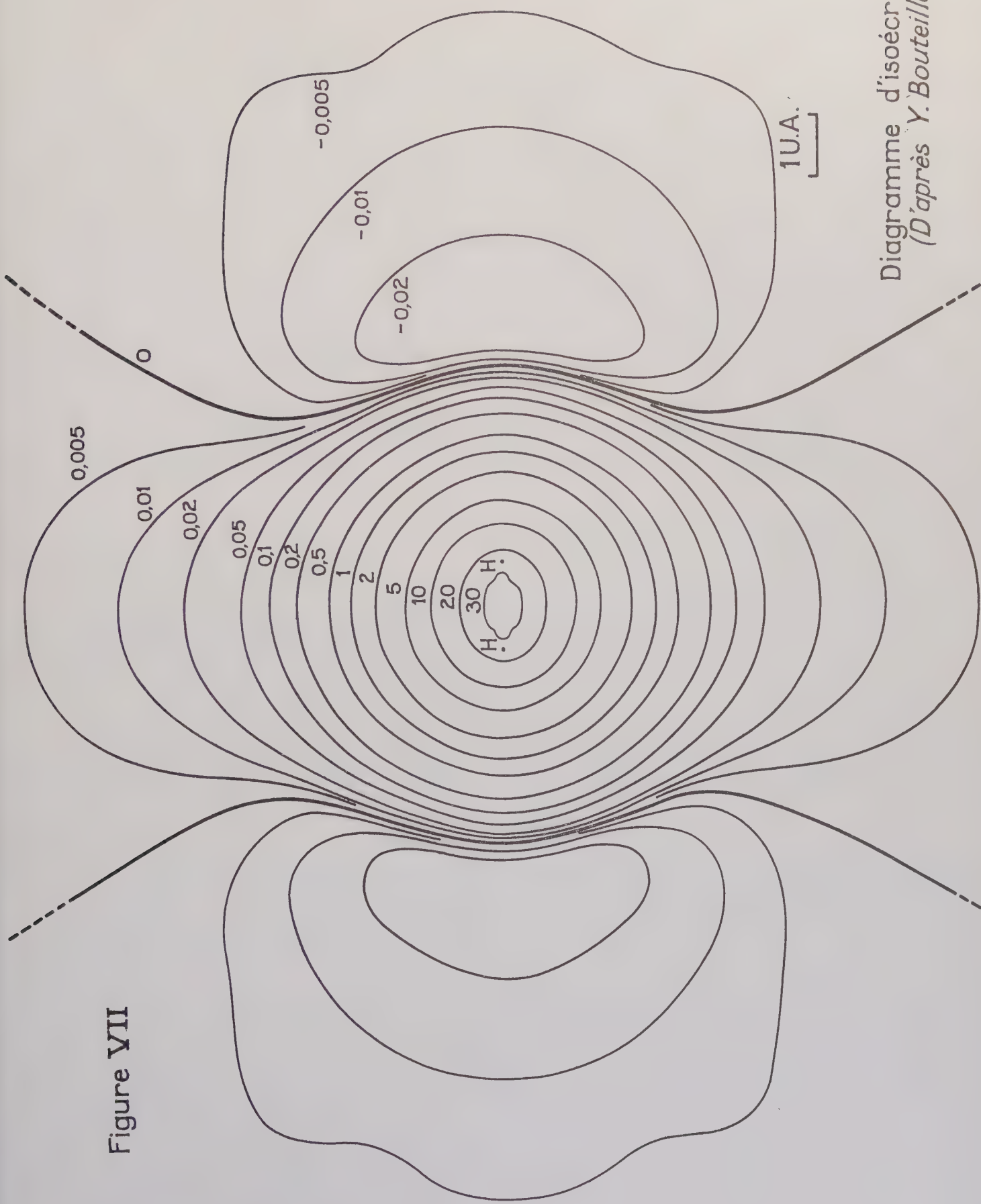


Diagramme d'isoécran de H_2
(D'après Y. Bouteiller)

2. Déplacements chimiques par rapport à CH_4

Nous avons rassemblé dans le Tableau VI les valeurs absolues des constantes d'écran des corps simples que nous avons étudiés. Pour faciliter la comparaison, nous avons inscrit dans les deux colonnes de gauche les résultats obtenus par voie théorique, et dans les deux colonnes de droite ceux que l'expérience a fournis. Les valeurs expérimentales sont déduites des déplacements chimiques mesurés en admettant comme exacte la constante d'écran absolue $\bar{\sigma}(\text{H}_2)$ de la molécule d'hydrogène que T. MINT, D. KLEPPNER, N.F. RAMSEY et H.G. ROBINSON {24} ont trouvée à partir d'expériences faites sur le maser à hydrogène atomique.

Le Tableau VII indique l'écart relatif des valeurs absolues théoriques des constantes d'écran aux valeurs absolues expérimentales correspondantes.

Pour mesurer les déplacements chimiques, J.A. POPLE, W.G. SCHNEIDER et B. BERNSTEIN {27} d'une part, E. DAYAN et G. WIDENLOCHER {37} d'autre part, ont jugé convenable de choisir la molécule CH_4 comme repère par suite de sa relative simplicité, les déplacements chimiques mesurés à partir de H_2 s'avérant peu précis. Il convient de faire ici deux remarques :

a) Dans les résultats de J.A. POPLE, W.G. SCHNEIDER et B. BERNSTEIN, le déplacement chimique de H_2 par rapport à CH_4 semble déduit de la seule mesure effectuée dans des conditions techniques délicates par H.A. THOMAS {39} : hydrogène H_2 par rapport à l'eau ;

b) Les déplacements chimiques des protons dans les groupes méthyle, méthylène et méthine des carbures saturés sont également donnés par d'autres auteurs (quantités entre parenthèses dans le Tableau VIII) {32}.

Comme pour les valeurs absolues des constantes d'écran, nous avons rassemblé dans les deux colonnes de gauche du Tableau VIII les déplacements chimiques théoriques et, dans les deux colonnes de droite, les déplacements chimiques expérimentaux.

Unité : p.p.m.

Composés	$\bar{\sigma}$ théorique		$\bar{\sigma}'$ expérimental	
	PRESENT TRAVAIL	CABARET-JOLY	POPLE	DAYAN
Méthane	30.57	27.64	30.63	30.74
Ethane (en libre rotation)	30.29	27.41	29.93	29.97
CH ₂ du Propane (en libre rotation)	30.00	27.18	29.53	29.54
CH de 1'Isobutane (en libre rotation)	29.73	26.95	29.33	-
Molécule H ₂	26.44	27.03	26.43	
Acétylène	29.19	26.38	29.28	29.42
Ethylène	25.74	-	25.45	25.60

Tableau VI

Constantes d'écran absolues de quelques
composés simples à l'état isolé

Composés	$\bar{\sigma}'$ (POPLE)		$\bar{\sigma}'$ (DAYAN)	
	PRESENT TRAVAIL	CABARET-JOLY	PRESENT TRAVAIL	CABARET-JOLY
Méthane	- 0.2 %	- 9.7 %	- 0.6 %	- 10.0 %
Ethane (en libre rotation)	+ 1.2 %	- 8.4 %	+ 1.0 %	- 8.5 %
CH ₂ du Propane (en libre rotation)	+ 1.6 %	- 8.0 %	+ 1.6 %	- 8.0 %
CH de l'Isobutane (en libre rotation)	+ 1.4 %	- 8.1 %	-	-
Molécule H ₂	+ 0.0 %	+ 2.3 %	+ 0.0 %	+ 2.3 %
Acétylène	- 0.3 %	- 9.9 %	- 0.8 %	- 10.0 %
Ethylène	+ 1.1 %	-	+ 0.5 %	-

Tableau VII

$$\text{Ecart s relatifs : } \frac{\bar{\sigma} - \bar{\sigma}'}{\bar{\sigma}'}$$

Unité : p.p.m.

Composés composés	$\Delta\bar{\sigma}$ théorique		$\Delta\bar{\sigma}'$ expérimental	
	PRESENT TRAVAIL	CABARET-JOLY	POPLE	DAYAN
Méthane-Ethane	+ 0.28	+ 0.23	+ 0.7	+ 0.77
Méthane-Propane	+ 0.57	+ 0.46	+ 1.1	+ 1.20
Méthane-Isobutane	+ 0.84	+ 0.69	+ 1.3	-
Ethane-Propane	+ 0.29	+ 0.23	+ 0.4 (+ 0.35)	+ 0.43
Ethane-Isobutane	+ 0.56	+ 0.46	+ 0.6 (+ 0.60)	-
Propane-Isobutane	+ 0.27	+ 0.23	+ 0.2 (+ 0.25)	-
Méthane-Acétylène	+ 1.38	+ 1.26	+ 1.35	+ 1.32
Méthane-Hydrogène	+ 4.13	+ 0.61	+ 4.20	+ 4.31
Méthane-Ethylène	+ 4.83	-	+ 5.18	+ 5.14
Hydrogène-Ethylène	+ 0.70	-	+ 0.90	+ 0.83
Acétylène-Hydrogène	+ 2.75	- 0.65	+ 2.85	+ 2.99
Acétylène-Ethylène	+ 3.45	-	+ 3.83	+ 3.82

Tableau VIII

Déplacements chimiques de quelques composés
simples à l'état isolé

De la comparaison de ces résultats, on peut déduire les conclusions suivantes :

1) La méthode de détermination des valeurs absolues des constantes d'écran magnétique que nous proposons, essentiellement basée sur l'additivité des constantes d'écran partielles liées aux blocs d'orbitales caractérisées par des "trous de Fermi" moyens identiques, et calculables à l'intérieur de chaque bloc à l'aide des formules applicables aux liaisons localisées Hartree-Fock, apparaît en définitive très satisfaisante. Les écarts relatifs entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales sont égaux ou inférieurs à 1.6 %.

2) Les déplacements chimiques théoriques se trouvent en bon accord avec l'expérience : ils ont le signe correct et, dans l'ensemble, les valeurs numériques obtenues par le calcul sont comparables avec celles fournies par l'expérience. L'amélioration de ces résultats paraît possible en poussant la localisation des orbitales, mais cette opération qui consiste à augmenter le nombre d'itérations dans le processus de localisation peut générer des orbitales localisées qui ne convergent plus de façon cohérente. Le Tableau X montre les positions théoriques des raies de résonance protonique que nous avons obtenues, assez voisines de celles de l'expérience, pour que de telles améliorations n'y apportent guère de modifications significatives.

3) Il convient de noter que les orbitales localisées ont été calculées à partir des fonctions d'onde L.C.A.O. du champ auto-cohérent construites sur des bases minimales consistant en orbitales du type de Slater 1S, 2S et 2p sur chaque atome de carbone, avec des coefficients des exponentielles optimisés (carbones saturés) ou choisis d'après les règles de Slater (carbones non saturés). La contribution de chaque orbitale localisée à la constante d'écran $\bar{\sigma}$ a introduit un terme correctif évalué à l'aide de l'orbitale virtuelle du type anti-liant correspondante si le champ $\mathcal{H}$ est appliqué perpendiculairement à la liaison, ou de l'orbitale virtuelle qui s'en déduit par rotation de $\frac{\pi}{2}$ si le champ est appliqué parallèlement à la liaison en admettant que celle-ci ne présente pas la symétrie cylindrique autour de l'axe des noyaux. Ces orbitales virtuelles, compte tenu de la jauge particulière choisie - le milieu de la liaison - sont de symétrie convenable pour décrire l'effet de perturbation résultant de l'application du champ, effet qui peut être répulsif ou rotatif sur la population électronique assurant la liaison. De telles orbitales virtuelles, de la manière dont on les a obtenues, sont toutes comprises dans les bases employées pour représenter les orbitales de l'état

fondamental. Elles ont permis d'obtenir, sans que la méthode variationnelle utilisée n'ajuste des paramètres, un ensemble de résultats cohérent qui prouve la validité des hypothèses adoptées pour établir et résoudre les équations de base auxquelles cette méthode conduit. L'optimisation des coefficients des exponentielles basée sur le calcul de l'énergie repose par surcroît, sur un critère variationnel appliqué à toute la molécule.

4) Dans les calculs des constantes d'écran $\bar{\sigma}$, la contribution prépondérante provient de l'orbitale σ assurant la liaison C-H avec le proton étudié. Les résultats de F. CABARET-JOLY {6} montrent que cette contribution varie assez peu avec la fonction propre utilisée pour les différents états d'hybridation de la liaison :

Hybridation	$\bar{\sigma}_{\text{C-H}}$ (p.p.m.)
C-H tétraédrique	24.89
C-H trigonale	24.54
C-H digonale	24.30

Cette situation s'explique par le fait qu'on a traité ces liaisons comme si elles étaient purement covalentes. La même conclusion s'impose, d'ailleurs, dans le calcul des moments dipolaires. C.A. COULSON {40} a, en effet, trouvé que les moments intrinsèques des liaisons $\text{H-C}(\text{sp}^3)$, $\text{H-C}(\text{sp}^2)$ et $\text{H-C}(\text{sp})$ sont égaux et ont pour valeur commune :

$$\mu_{\text{C-H}} = 0.4 \text{ D} \quad \left(\text{avec le sens } \overset{+}{\text{C}} \overset{-}{\text{H}} \right)$$

Un calcul correct de la contribution de la liaison carbone-hydrogène à la constante d'écran $\bar{\sigma}$ doit tenir compte du caractère ionique partiel de cette liaison, ce qui différenciera son effet d'écran lorsqu'on passe d'un composé à un autre. R.H. PITCHARD et C.W. KERN {41} ont calculé les moments dipolaires de la liaison carbone-hydrogène avec les orbitales localisées de R.M. PITZER et de U. KALDOR. Après avoir critiqué le calcul de C.A. COULSON où le caractère S de l'hybride atomique liante de l'atome de carbone est trop marqué (*), ils ont refait le

(*) Pour mémoire : $\frac{\alpha(2\text{S})}{\beta(2\text{p})} = \frac{2.98}{1.62} = 1.8$

calcul du moment dipolaire de la liaison carbone-hydrogène covalente avec les coefficients optimisés des exponentielles, et ont trouvé :

$$\mu_{\text{C-H}} = 1.97 \text{ D} \quad \left(\text{avec le sens } \overset{+}{\text{C}} \xrightarrow{\quad} \overset{-}{\text{H}} \right)$$

En comparant cette valeur avec celles qu'ils ont obtenues pour les autres liaisons carbone-hydrogène par l'utilisation des orbitales localisées (Tableau IX), on observe une migration effective d'une fraction de la population électronique assurant ces liaisons, d'un pôle vers l'autre, sans que cela change le sens des moments. Alors que dans le méthane, il semble qu'on ait un excès de charge électronique $+\delta$ au voisinage du proton de façon à former la liaison partiellement ionique $\overset{+}{\text{C}} - \overset{-}{\text{H}}$, dans l'éthylène et l'acétylène, on constate plutôt un $-\delta$ $\overset{+}{\text{C}} - \overset{-}{\text{H}}$ faut de charge électronique au voisinage du proton, ce qui conduit à écrire $\text{C} - \text{H}$

Composé	$\bar{\sigma}_{\text{C-H}}$ (p.p.m.)	$\mu_{\text{C-H}}$ (D)	Polarité de C-H
Méthane	25.196	2.02	$\overset{+}{\text{C}} \xrightarrow{\quad} \overset{-}{\text{H}}$
Ethylène	23.377	1.90	$\overset{-}{\text{C}} \xrightarrow{\quad} \overset{+}{\text{H}}$
Acétylène	21.723	1.76	$\overset{-}{\text{C}} \xrightarrow{\quad} \overset{+}{\text{H}}$

Tableau IX

Ces résultats montrent que l'effet d'écran est très sensible à la variation de la densité électronique autour du centre actif. Pour un poids identique de l'atome d'Hydrogène, on a dans le cas d'une liaison covalente la même densité électronique locale quelle que soit l'hybridation de la liaison. Une liaison carbone-hydrogène covalente apporte donc sensiblement la même contribution à $\bar{\sigma}$. La situation est différente en ce qui concerne les orbitales localisées. Il en résulte une amélioration des résultats sur la valeur absolue de $\bar{\sigma}$ qui s'obtient, dans une large mesure, par une bonne détermination de la fonction propre utilisée pour représenter cette liaison. Ces orbitales localisées en fournissent une solution appropriée, en ce sens qu'elles constituent une approche satisfaisante des fonctions propres Hartree-Fock exactes.

Des critères de localisation utilisés, il ne résulte pas toujours une forme localisée unique de la fonction d'onde du champ auto-cohérent. Au cas où plusieurs formes sont possibles, il y a lieu de choisir les orbitales localisées qui formeront les bases de la fonction d'onde reproduisant l'image de la molécule selon les conceptions modernes de la chimie organique.

Dans les travaux de KALDOR {35}, sont calculées sept séries d'orbitales localisées formant les bases des fonctions d'onde de la molécule d'éthylène dont le groupement CH_2 est tordu d'un angle variant de 0° à 90° d'un pas constant égal à 15° , par rapport à l'autre groupement CH_2 . Si lors de cette rotation, les hybrides demeurent presque invariables même si elles sont légèrement déformées, des changements notables interviennent dans leur direction de sorte que l'image de la molécule s'en trouve modifiée : la liaison carbone-carbone de linéaire devient tordue et incurvée, les liaisons carbone-hydrogène courbées ne pointent plus vers les atomes d'hydrogène. Dans ces conditions, il est logique de considérer les orbitales localisées calculées pour la structure planéaire de la molécule, la seule ayant la faveur des chimistes, obtenue en prenant nul l'angle de torsion d'un groupement CH_2 par rapport à l'autre.

3. Structure moléculaire

Si la molécule ne soulève aucune ambiguïté du point de vue stéréochimique en ce qui concerne l'acétylène et l'éthylène, la liaison multiple carbone-carbone n'en pose pas moins un problème de représentation. Les résultats que nous avons obtenus pour la constante d'écran de ces deux composés permettent de l'élucider.

Nous avons fait le calcul sur l'acétylène en représentant la triple liaison carbone-carbone par une orbitale localisée σ occupée par deux électrons et par deux orbitales π dont les quatre électrons donnent un état fondamental de configuration :

$$(\pi_x)^2 \quad (\pi_y)^2$$

Il est possible de décrire cette triple liaison par trois "liaisons-bananes" équivalentes obtenues en "mélangeant" l'orbitale localisée σ et les deux orbitales π {28, 35}. Quoique théoriquement justifiée, cette façon de faire soulève cependant quelques difficultés, du fait que la disposition de ces liaisons les unes

par rapport aux autres demeure mal définie. Or, on doit noter que la connaissance exacte de l'orientation des liaisons est importante quand on se propose de calculer les propriétés magnétiques moléculaires.

Les valeurs que nous avons trouvées pour la constante d'écran et le déplacement chimique de l'acétylène par rapport au méthane confirment que la structure de l'acétylène dans son état fondamental correspond bien à la configuration de l'état $1\sum_g^+$. Le calcul ne corrobore pas l'hypothèse de trois "liaisons-bananes" équivalentes.

En ce qui concerne l'éthylène, en proposant pour la fonction de liaison représentant la double liaison celle qui utilise les fonctions propres des "liaisons-bananes", on retrouve le schéma des loges d'après lequel on compte quatre loges de liaison autour de chaque carbone, ce qui conduit à adopter l'organisation tétraédrique des hybrides qui en partent. De ce fait, les directions où ces hybrides sont maxima ne sont pas sur la ligne des noyaux, laquelle ne constitue plus une ligne de forte localisation. Une telle structure fournit des bases quantitatives infirmant les conceptions chimiques qualitatives d'électrons localisés et d'électrons délocalisés. La comparaison des résultats obtenus pour la constante d'écran et le déplacement chimique de l'éthylène par rapport au méthane, en traitant la double liaison carbone-carbone suivant ses deux modes de représentation, montre qu'elle résulte bien de deux "liaisons-bananes" équivalentes plutôt que d'une orbitale σ et d'une orbitale π .



Finalement, nous observons dans le Tableau X que les raies de résonance protonique trouvées par la théorie des composés simples étudiés à l'état isolé sont en bon accord avec l'expérience aussi bien dans leurs positions absolues (constantes d'écran $\bar{\sigma}$) que dans leurs positions relatives (déplacements chimiques δ).

Valeurs théoriques		PRÉSENT TRAVAIL	
Valeurs absolues	→		
Valeurs relatives	→		
Valeurs expérimentales	Gordon Dailey		
	Pople Bernstein Schneider		
	Raynes Buckingham Bernstein		
	Dayan Widenlocher		

Tableau X
Déplacement chimique δ (et constante d'écran σ) de quelques composés simples à l'état isolé :
comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales

D/. MOLECULE BHI.- INTRODUCTION

Les molécules diatomiques ont fait l'objet de nombreux mémoires en raison de l'importance que leur étude présente pour le développement de la théorie moléculaire. Les propriétés de ces molécules diatomiques ont été calculées en utilisant des fonctions d'onde L.C.A.O. du champ auto-cohérent. Pour que la comparaison des résultats auxquels conduisent les différentes méthodes exposées soit significative, les auteurs ont souvent pris soin de prendre comme point de départ les mêmes fonctions d'onde obtenues avec les orbitales moléculaires construites sur des bases minimales optimisées (B L M O) {42, 43}. On dispose de ces fonctions d'onde pour les molécules diatomiques dont les éléments appartiennent à la 1ère ligne du Tableau périodique {34}. Dans la mesure où l'on peut se référer à des données expérimentales, la théorie donne habituellement des résultats comparables.

En ce qui concerne la molécule BH, nous sommes en présence d'un traitement proposé par HEGSTROM et LIPSCOMB {19} dans le cadre de la théorie de la double perturbation de Hartree-Fock, qui utilise des bases constituées par des "orbitales multi- ζ " optimisées, étendues jusqu'à la couche 3d sur l'atome de Bore et à la couche 3p sur l'atome d'Hydrogène. En calculant la constante de spin-rotationnel C_H pour H et C_B pour B, le moment magnétique de rotation μ_J/J , la constante d'écran $\bar{\sigma}$ en H, et la susceptibilité molaire $\bar{\chi}$, ils ont trouvé que BH présente des propriétés magnétiques inhabituelles. Les résultats montrent, en effet, que ce composé (instable) possède une constante de spin-rotationnel C_B très élevée pour B ; en plus, cette molécule semble pourvue d'un caractère paramagnétique très marqué du point de vue susceptibilité. Ces propriétés extrêmes de BH résulteraient d'un courant paramagnétique dû aux excitations des électrons de la paire libre du Bore dans les orbitales p_π vides de cet atome. Nous sommes, sur ce point, devant une difficulté majeure : la valeur expérimentale de la susceptibilité molaire de BH n'a pas encore été déterminée, et cette lacune laisse entier le problème.

En reprenant l'étude de la molécule de BH, nous nous proposons donc :

a) d'appliquer le formalisme général que nous avons développé à une molécule diatomique hétéronucléaire intéressante ;

b) de vérifier les conclusions de HEGSTROM et LIPSCOMB.

PETERS {34} a calculé pour cette molécule dans sa configuration :

$$1 \sum^+ (i.s)^2 (B M O)^2 (L P_B)^2$$

les orbitales localisées suivantes :

(i.s) (couche 1σ : coeur)

$$\phi_1^o = 1S_B$$

(B M O) (couche 2σ : liaison B-H)

$$\phi_2^o = 0.5526 \left[-0.2438(2S_B) + 0.9698(2p_{\sigma_B}) \right] + 0.6554(1S_H)$$

(L P_B) (couche 3σ : paire libre)

$$\phi_3^o = 0.9656(2S_B) - 0.2577(2p_{\sigma_B})$$

On remarque que ces orbitales sont construites sur des bases minimales consistant en fonctions du type de Slater $1S$, $2S$ et $2p$ pour le Bore, et $1S$ pour l'Hydrogène, dont les coefficients optimisés ont les valeurs suivantes :

Fonctions	Bore	Hydrogène
$1S$	4.6805	1.1860
$2S$	1.2955	
$2p$	1.3168	

Enfin, dans la configuration d'équilibre des noyaux, la distance $\overline{BH}$ vaut : 2.329 u.a.

En utilisant ces orbitales localisées, nous nous limitons au calcul de la constante d'écran, de la susceptibilité magnétique et du moment dipolaire pour en dégager les résultats significatifs permettant de discuter les hypothèses formulées par HEGSTROM et LIPSCOMB.

II.- PRINCIPES GENERAUX DES CALCULS

D'après le formalisme que nous avons développé, les fonctions de variation du 1er ordre des orbitales moléculaires d'ordre zéro dépendent de la direction d'application du champ magnétique externe $\vec{H}$.

Si le champ $\vec{H}$ est appliqué parallèlement à la ligne des noyaux (pris pour axe $\vec{Oz}$), on a :

$$\phi_z^1 = 0$$

quelle que soit l'orbitale moléculaire traitée (symétrie cylindrique).

Si le champ $\vec{H}$ est, par contre, appliqué perpendiculairement à cette ligne (suivant l'axe $\vec{Oy}$ par exemple), on trouvera :

a) pour la liaison B-H :

$$(64) \quad \phi_y^1 = -R_x \left[\phi_2^{\circ\pi} + \mathcal{R}_{(y)} \phi_2^{\circ} \right] = -R_x \left\{ \left[n(-a2S_B + b2p_{\sigma_B}) - c1S_H \right] + nb.2p_{\pi_B} \right\}$$

a, b, c sont les coefficients de l'orbitale localisée ϕ_2° , R la demi-distance inter-nucléaire et $\mathcal{R}_{(y)}$ l'opérateur de rotation autour de l'axe des y ;

b) pour la paire libre du Bore :

$$(65) \quad \phi_y^1 = \mathcal{R}_{(y)} \phi_3^{\circ} = -e 2p_{\pi_B}$$

e est le coefficient de l'orbitale $2p_{\sigma_B}$ dans ϕ_3° .

1. Calcul de la constante d'écran

La contribution des électrons de la liaison B-H et de la paire libre, qui présentent la symétrie cylindrique autour de la ligne des noyaux, s'obtient en appliquant les formules usuelles :

$$(66) \quad \frac{-L}{\sigma_k} = \frac{e^2}{3mc^2} \int \phi_k^{\circ 2} \frac{\vec{r} \cdot \vec{r}_H}{r_H^3} d\tau$$

$$(67) \quad \sigma_{kyy}^c = -\frac{e^2}{2mc^2} \int \left\{ \phi_k^{\circ 2} \left[(z - z_H) \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right] g_{ky} \right\} \frac{d\tau}{r_H^3}$$

où g_k est lié à ϕ_{ky}^1 par la relation :

$$\phi_{ky}^1 = \phi_k^{\circ} \cdot g_{ky}$$

On obtient en définitive :

$$\bar{\sigma}_k = \bar{\sigma}_k^L + \bar{\sigma}_k^c$$

$$\text{avec : } \bar{\sigma}_k^c = \frac{1}{3} (2 \times \sigma_{kyy}^c)$$

puisque $\sigma_{kxx}^c = \sigma_{kyy}^c$.

Les électrons du coeur peuvent être traités en appliquant le théorème de GUY {44} selon lequel :

"La contribution d'une distribution électronique à symétrie sphérique de centre O' à la constante d'écran magnétique en un point O est égale au produit de $(\frac{-e}{2})$ par le potentiel créé en ce point par la densité électronique extérieure à la sphère centrée sur O' et de rayon $\overline{O'O}$ ".

On obtient alors pour chaque électron de la couche K :

$$(68) \quad \bar{\sigma}_k = \frac{e^2}{3mc^2} \gamma \cdot e^{-2\gamma D} \left[1 + 2\gamma D \right]$$

où $D = |\overrightarrow{BH}|$ et γ le coefficient optimisé de l'orbitale 1S du Bore.

Etant donné le caractère 2S très marqué (93 %) de la paire libre, il est commode, pour avoir une estimation rapide du terme diamagnétique de la contribution due aux électrons de celle-ci, d'appliquer le même théorème. On obtient ainsi, pour chaque électron de la paire libre assimilée à l'orbitale S de la couche L, une contribution diamagnétique donnée par :

$$(69) \quad \bar{\sigma}_L = \frac{e^2}{6mc^2} \alpha \cdot e^{-2\alpha D} \left[1 + 2\alpha D + 2\alpha^2 D^2 + \frac{4}{3} \alpha^3 D^3 \right]$$

où α est le coefficient optimisé de l'orbitale 2S du Bore.

2. Calcul de la susceptibilité magnétique

Chaque électron du "coeur" apporte une contribution uniquement diamagnétique (symétrie sphérique) donnée par l'expression simple :

$$(70) \quad \bar{\chi} = - \frac{e^2}{6mc^2} \int \phi^{\circ 2} r^2 d\tau$$

Pour l'orbitale moléculaire ϕ_k° , on a les composantes principales du tenseur diamagnétique $\vec{\chi}_k^L$:

$$(71) \quad \chi_{kzz}^L = - \frac{Ne^2}{2mc^2} \langle \phi_k^{\circ} | x^2 + y^2 | \phi_k^{\circ} \rangle$$

$$(72) \quad \chi_{kxx}^L = - \frac{Ne^2}{2mc^2} \langle \phi_k^{\circ} | y^2 + z^2 | \phi_k^{\circ} \rangle = \chi_{kyy}^L$$

ce qui donne un terme diamagnétique moyen égal à :

$$\bar{\chi}_k^L = \frac{1}{3} (\chi_{kzz}^L + 2 \times \chi_{kxx}^L) = - \frac{Ne^2}{3mc^2} \langle \phi_k^{\circ} | \vec{r}^2 | \phi_k^{\circ} \rangle$$

Comme le système linéaire étudié est à couche fermée, on ne calculera qu'une seule composante du tenseur paramagnétique $\vec{\chi}^+$ puisque $\chi_{kzz}^+ = 0$ et $\chi_{kxx}^+ = \chi_{kyy}^+$ (symétrie cylindrique), de sorte que le terme paramagnétique moyen aura pour valeur :

$$\bar{\chi}_k^+ = \frac{1}{3} (2 \times \chi_{kyy}^+)$$

La composante χ_{kyy}^+ sera donnée par l'expression suivante :

$$(73) \quad \chi_{kyy}^+ = \frac{e^2}{4mc^2} \left\{ - 2 \langle \phi_{ky}^1 | (\vec{r} \times \vec{\nabla})_y | \phi_k^{\circ} \rangle + \lambda_k \langle \phi_{ky}^1 | \phi_{ky}^1 \rangle \right\}$$

Dans cette formule (6), le paramètre λ_k a les dimensions de l'énergie et est donné par la relation :

$$\lambda_k = \epsilon_k^{\circ\pi} - \epsilon_k^{\circ}$$

ϵ_k° étant l'énergie de l'orbitale localisée ϕ_k° dans l'état fondamental, $\epsilon_k^{\circ\pi}$ celle de l'orbitale antiliante (ou de rotation) qui lui est associée. La détermination de ces grandeurs n'est pas immédiate [45]. Mais nous pouvons attribuer au paramètre λ_k une valeur moyenne égale à l'unité d'énergie hartree : $\bar{\lambda}_k = 1 \text{ u.a.}$

3. Calcul du moment dipolaire

La couche 1σ (coeur) étant une orbitale atomique pure $1S_B$, il ne lui correspond pas de moment :

$$\vec{\mu}_1 = \vec{0}$$

Pour la couche 2σ (liaison B-H), nous associons deux unités de charge nucléaire à la spinorbitale localisée doublement occupée ϕ_2^o et nous les répartissons également parmi les noyaux sur lesquels ϕ_2^o est développée. En choisissant le centre des charges positives ainsi distribuées comme origine locale 0 du référentiel, nous écrivons :

$$(74) \quad \vec{\mu}_2 = -2e \langle \phi_2 | \vec{r}_0 | \phi_2 \rangle$$

Nous remarquons que 0 se confond avec la jauge particulière choisie pour le calcul de la contribution à $\bar{\sigma}$ et à $\bar{\chi}$ de la liaison B-H.

Pour la couche 3σ (paire libre) qui est une orbitale monocentrique de la forme :

$$\phi_3^o = \cos \epsilon (2S_B) - \sin \epsilon (2p_{\sigma_B})$$

nous avons :

$$(75) \quad \vec{\mu}_3 = -2e \cos \epsilon \times (-\sin \epsilon) \langle 2S_B | \vec{r}_B | 2p_{\sigma_B} \rangle$$

Finalement, le moment dipolaire de la molécule est donné par :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3$$

III.- RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons rassemblé dans les Tableaux XI, XII, XIII, XIV, les résultats de nos calculs. Pour faciliter la comparaison, nous avons également porté sur ces tableaux les résultats obtenus par d'autres auteurs. Nous pouvons en tirer les conclusions suivantes :

a) Il ressort de l'examen des résultats de HEGSTROM et LIPSCOMB que la contribution à la constante d'écran en H de la couche 1σ (coeur) est plus élevée que celle de la couche 3σ (paire libre). Cette contribution provient de la correction due à la fonction de variation du premier ordre qu'ils ont prévue pour l'orbitale de coeur et qui est construite sur l'orbitale $2p_\pi$ du Bore. Rien n'est moins sûr qu'un tel bilan. La formule (68), déduite du théorème de GUY, permet en effet de trouver pour les électrons de la couche K une contribution de :

$$2.6 \times 10^{-6} \text{ p.p.m.}$$

qu'il n'y a pas lieu de considérer en pratique, alors que celle des électrons de la paire libre, valant 5.10^5 fois plus grande, intervient effectivement dans le calcul de $\bar{\sigma}$.

Le courant induit par le champ uniforme extérieur $\vec{H}$, dû à l'excitation virtuelle des électrons de la paire libre du Bore dans l'orbitale $2p_\pi$ vide de cet atome, est un courant paramagnétique. Il en résulte une correction paramagnétique de la contribution de ces électrons à la constante d'écran en H, mais elle n'est pas aussi large que le terme diamagnétique de cette contribution. Le proton, situé du côté opposé à l'hybride décrivant la paire libre par rapport au noyau de Bore, se trouverait en-deçà de la ligne 0 d'isoécran de cette hybride. Précisons que cette situation s'observe sur la paire libre de l'Oxygène dans le groupement fonctionnel C-O-H {30}. La paire libre de BH présente donc un paramagnétisme tout à fait courant.

Le caractère anti-liant de notre fonction de variation ϕ_y^1 associée à la fonction propre ϕ_2^0 de la liaison B-H explique la différence de signe que l'on observe dans le terme correctif de la contribution à la constante d'écran de cette liaison. Dans nos calculs, le courant induit par le champ $\vec{H}$ a pour effet d'exalter le diamagnétisme au proton : il en résulte une valeur substantielle de la constante d'écran en ce point.

Nous trouvons finalement comme valeur de cette constante d'écran :

$$\bar{\sigma}(\text{BH}) = + 33.17 \text{ p.p.m.}$$

A cette valeur correspond un déplacement chimique :

$$\delta = \bar{\sigma}(\text{CH}_4) - \bar{\sigma}(\text{BH}) = - 2.60 \text{ p.p.m.}$$

D'où la position de la raie de résonance de BH dans le spectre ci-dessous (Cf. POPLE et coll. {27})

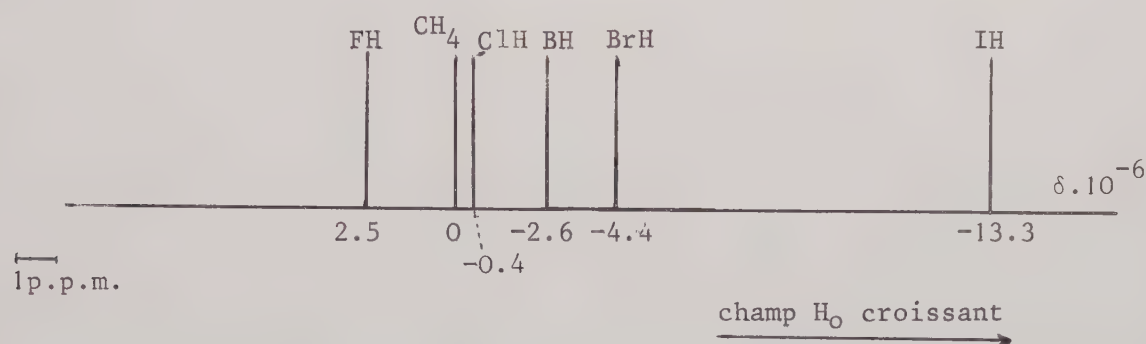


Figure VIII

b) Si les couches 1σ et 2σ apportent à la susceptibilité molaire de BH des contributions comparables à celles trouvées par d'autres méthodes, nos calculs montrent que la contribution de la paire libre ne présente pas un caractère paramagnétique prépondérant, pour une fonction de variation du premier ordre, formée essentiellement par l'orbitale $2p_\pi$ de l'atome de Bore.

Nos résultats sont conformes à la règle générale couramment admise en ce qui concerne les propriétés magnétiques des paires libres (non partagées), à savoir que les corrections paramagnétiques (ou termes de Van Vleck) de leur contribution à $\bar{\chi}$ sont généralement faibles {46}. L'hypothèse de HEGSTROM et LIPSCOMB selon laquelle la molécule BH présente un paramagnétisme inhabituel qui résulte d'un large courant paramagnétique dû aux excitations virtuelles des électrons de la paire libre du Bore dans les orbitales p_π vides de cet atome doit donc être accueillie avec réserve.

Nous soulignons que nous avons trouvé pour BH, composé intermédiaire entre LiH et FH :

- une valeur de la susceptibilité molaire du même ordre de grandeur que celle de ces composés trouvée théoriquement ou obtenue par voie expérimentale ;

- une valeur de l'anisotropie diamagnétique également du même ordre de grandeur que celle des mêmes composés estimée expérimentalement.

	$\bar{\chi}$ (Mole)		$\Delta\bar{\chi} = \bar{\chi}_{\perp} - \bar{\chi}_{\parallel}$
	calc.	expër.	
Li H	- 9.13 - 9.15 - 9.39 {45}		+ 2.14
F H	- 8.48 - 8.65	- 8.60	- 2.00

c) Le résultat que nous avons trouvé pour le moment dipolaire de la molécule est en bon accord avec ceux de A.C. HURLEY {47} et avec l'expérience {48}. Dans le calcul de HEGSTROM et LIPSCOMB, la paire libre apporte une nette contribution négative à ce moment : le centroïde de ses charges électroniques se trouve à 0.57 u.a. du noyau de Bore du côté opposé à l'atome d'Hydrogène, alors que nous trouvons cette distance égale à 0.40 u.a. On note encore ici une différence dans les résultats calculés pour la même paire.

D'une façon générale, toutes les divergences notables observées concernant les propriétés de la molécule de BH s'expliquent donc finalement par le comportement de la paire libre. Ce comportement dépend fondamentalement de la fonction propre qu'on a trouvée pour la représenter. En orbitale localisée, cette fonction propre est à caractère $2S_B$ très prononcé, alors que dans le formalisme de HEGSTROM et LIPSCOMB, elle consiste principalement en orbitale $2p_{\sigma B}$. On est ainsi mis en présence de deux traitements complètement contradictoires de la même réalité physique (la paire libre). S'il est souhaitable que l'expérience élude le problème des propriétés anormales de la molécule BH, et principalement celui du paramagnétisme inhabituel que lui attribuent HEGSTROM et LIPSCOMB, la cohérence des résultats trouvés en utilisant les orbitales localisées avec ceux d'une série de composés analogues (LiH, FH, ...) préjuge toutefois d'une manière favorable de la possibilité de construire, sur la

base de ces orbitales, la fonction propre de BH proche de la solution Hartree-Fock exacte du système dans l'état $^1\Sigma^+$. Il convient de souligner que la procédure de PETERS a abouti à une localisation unique et parfaite des orbitales de BH.

Unité : p.p.m.

Couche	PRESENT TRAVAIL	HEGSTROM - LIPSCOMB	
		Origine en B	Origine en H
Couche 1 σ (coeur)	$\overline{\sigma}^L \approx 0.$ $\overline{\sigma}^C = 0.$ $\overline{\sigma}_1 = 0.$	$\overline{\sigma}^L = 0.$ $\overline{\sigma}^C = 0.51$ $\overline{\sigma}_1 = 0.51$	$\overline{\sigma}^L = 15.25$ $\overline{\sigma}^C = - 14.74$ $\overline{\sigma}_1 = 0.51$
Couche 2 σ (liaison B-H)	$\overline{\sigma}^L = 27.97$ $\overline{\sigma}^C = 3.95$ $\overline{\sigma}_2 = 31.92$	$\overline{\sigma}^L = 10.87$ $\overline{\sigma}^C = 12.99$ $\overline{\sigma}_2 = 23.86$	$\overline{\sigma}^L = 28.18$ $\overline{\sigma}^C = - 3.61$ $\overline{\sigma}_2 = 24.57$
Couche 3 σ (paire libre)	$\overline{\sigma}^L = 3.77$ $\overline{\sigma}^C = - 2.53$ $\overline{\sigma}_3 = 1.24$	$\overline{\sigma}^L = 8.76$ $\overline{\sigma}^C = - 8.61$ $\overline{\sigma}_3 = 0.15$	$\overline{\sigma}^L = 14.64$ $\overline{\sigma}^C = - 14.24$ $\overline{\sigma}_3 = 0.40$
$\overline{\sigma}$ (BH)	$\overline{\sigma} = 33.17$	$\overline{\sigma} = 24.52$	$\overline{\sigma} = 25.48$

Tableau XI
Constante d'écran de BH

Unité : $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$

Couche	PRESENT TRAVAIL	HEGSTROM - LIPSCOMB	
		Origine en B	Origine en H
Couche 1σ (coeur)	$\bar{\chi}^d = - 0.22$ $\bar{\chi}^p = 0.$ $\bar{\chi}_1 = - 0.22$	$\bar{\chi}^d = - 0.23$ $\bar{\chi}^p = 0.$ $\bar{\chi}_1 = - 0.23$	$\bar{\chi}^d = - 8.82$ $\bar{\chi}^p = + 8.31$ $\bar{\chi}_1 = - 0.51$
Couche 2σ (liaison B-H)	$\bar{\chi}^d = - 6.75$ $\bar{\chi}^p = + 4.21$ $\bar{\chi}_2 = - 2.54$	$\bar{\chi}^d = - 8.29$ $\bar{\chi}^p = + 4.50$ $\bar{\chi}_2 = - 3.79$	$\bar{\chi}^d = - 6.68$ $\bar{\chi}^p = + 1.48$ $\bar{\chi}_2 = - 5.20$
Couche 3σ (paire libre)	$\bar{\chi}^d = - 7.06$ $\bar{\chi}^p = + 0.32$ $\bar{\chi}_3 = - 6.74$	$\bar{\chi}^d = - 9.51$ $\bar{\chi}^p = +32.27$ $\bar{\chi}_3 = +22.76$	$\bar{\chi}^d = -22.29$ $\bar{\chi}^p = +46.52$ $\bar{\chi}_3 = +24.23$
Mole	$\bar{\chi} = - 9.50$	$\bar{\chi} = +18.75$	$\bar{\chi} = +18.52$

Tableau XII
Susceptibilité molaire de BH

Unité : $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$

Couche	$\chi_{zz}^d = \bar{\chi}_{\parallel}$	χ_{yy}^d	χ_{yy}^p	$\chi_{yy} = \bar{\chi}_{\perp}$	$\Delta\bar{\chi} = \bar{\chi}_{\perp} - \bar{\chi}_{\parallel}$
Couche 2σ (liaison B-H)	- 3.75	- 8.25	+ 6.31	- 1.94	+ 1.81
Couche 3σ (paire libre)	- 6.88	- 7.15	+ 0.47	- 6.68	+ 0.20
Mole	-10.63	-15.40	+ 6.78	- 8.62	+ 2.01

Tableau XIII

Anisotropie diamagnétique de BH

Unité : Debye

PRESENT TRAVAIL		TRAVAUX DE HURLEY	
Couche	μ	Méthode	μ_T
Couche 2σ (liaison B-H)	1.57	Méthode SCF	0.99
Couche 3σ (paire libre)	~ 0.40	Méthode IC	0.99
Molécule	1.17	Méthode ICC	1.26

Expérience : $\mu_T(\text{BH}) = (1.27 \pm 0.21)\text{D}$

Tableau XIV
Moment dipolaire de BH

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

Sur une série de molécules organiques renfermant des liaisons simples, doubles ou triples présentant des écarts significatifs du point de vue des déplacements chimiques, les résultats obtenus dans le cadre de la méthode utilisée sont en excellent accord avec les données expérimentales ; les écarts relatifs n'excèdent jamais 1.6 %. Il convient de souligner qu'à notre connaissance un tel ensemble de résultats est le premier du point de vue théorique permettant d'obtenir les positions relatives des raies de résonance avec une si grande précision.

La méthode suivie présente une grande souplesse d'application. Il suffit, en effet, de l'emploi de spinorbitales localisées à bases minimales et de fonctions perturbées du premier ordre de forme analytique particulièrement simple, ne nécessitant aucun ajustement de paramètres. Il est, en conséquence, possible d'envisager une systématique additive de constantes d'écran étendue à une grande variété de configurations moléculaires. Pour l'élaboration de celle-ci, il convient de souligner que :

- l'étude des trois liaisons C-H du type méthane, éthylène, acétylène, met en évidence l'extrême sensibilité de la constante d'écran en fonction de la densité électronique locale autour du noyau actif ;
- la constante d'écran est également très sensible à la configuration électronique des liaisons doubles et triples. Les résultats obtenus permettent notamment de prévoir les représentations à associer aux liaisons éthyléniques et acétyléniques.

L'obtention de notre méthode de calcul des constantes d'écran magnétique et des susceptibilités diamagnétiques repose sur l'hypothèse d'une sous-estimation de la contribution paramagnétique de l'énergie obtenue dans le cadre des méthodes de variation et de perturbation.

L'introduction dans les équations de perturbation d'un terme supplémentaire défini pour assurer la coercivité au sens d'Aronszian permet de corriger ce défaut énergétique.

Nous obtenons, en effet, un nouveau bilan énergétique des susceptibilités diamagnétiques, qui apparaît sous la forme :

$$\chi = \chi^d + \chi^p + (\text{terme correctif paramagnétique})$$

où χ^d et χ^p sont les expressions classiques des susceptibilités diamagnétiques et paramagnétiques.

Parallèlement, nous levons l'objection de REBANE formulée à l'encontre de la démonstration établie par GUY, TILLIEU, BAUDET conduisant à l'inégalité :

$$\chi^p < |\chi^d|$$

Cette dernière inégalité reste donc valable et nous constatons que seule la correction paramagnétique permet de renverser le sens de cette inégalité et d'expliquer les cas expérimentaux de paramagnétisme indépendant de la température.

Nous nous sommes intéressés à la molécule BH pour laquelle des calculs effectués par HEGSTROM et LIPSCOMB lui confèreraient des propriétés paramagnétiques fortes. Nos résultats pour cette molécule prévoient au contraire des propriétés diamagnétiques faibles comparables à celles des composés de la même série du type LiH et FH. Le point de désaccord réside uniquement dans la contribution paramagnétique de la paire libre de cette molécule dont la valeur indiquée très exagérée par ces auteurs nous paraît peu vraisemblable.

Nous avons également calculé la valeur molaire de la susceptibilité attachée à la liaison " π " éthylénique. Nous obtenons un résultat sensiblement équivalent à celui indiqué par TILLIEU, mais il convient de souligner que cet auteur a été obligé de séparer son espace en deux demi-espaces pour la détermination de la fonction perturbée, ce qui n'est pas justifié.

L'excellent accord des résultats obtenus pour les constantes d'écran avec ceux de l'expérience nous assure en définitive une justification "a posteriori" de l'introduction de notre terme correctif. Il conviendrait évidemment d'en trouver une justification "a priori" en recherchant le mécanisme permettant d'expliquer l'origine de ce terme. Plusieurs suppositions peuvent être avancées et des travaux portant sur ce problème délicat sont actuellement à l'étude dans notre Laboratoire.

B I B L I O G R A P H I E

- {1} J. GUY, F. CABARET, C.R. Ac. Sc., 252, 2854 (1961)
- {2} P. PASCAL, in V. GRIGNARD, Traité de Chimie Organique, 2, 553
- {3} J.A. POPLE, Proc. Roy. Soc., A239, 541 et 550 (1957)
- {4} M.J. STEPHEN, Proc. Roy. Soc., A243, 264 et 274 (1957)
- {5} J. GUY, J. TILLIEU, C.R. Ac. Sc., 239, 1203 (1954)
J. TILLIEU, Ann. de Phys., 2, 471 et 631 (1957)
- {6} F. CABARET-JOLY, Thèse Doctorat d'Etat, Fac. Sc. Paris (1963)
- {7} J. MUSER, Cf. Réf. {26}
V. McKOY, J. MUSER, J. Chem. Phys., 46, 943 (1967)
- {8} C. EDMISTON, K. RUEDENBERG, Rev. Mod. Phys., 35, 457 (1963)
J. Chem. Phys., 43, S97 (1963)
- {9} J.N. MURREL, J.G. STAMPER, N. TRINAJSTIĆ, J. Chem. Soc., A, 1624 (1966)
- {10} B. MANGEOT, Thèse Doctorat 3^e Cycle, Fac. Sc. Paris (1966)
- {11} J.C. SLATER, Phys. Rev., 81, 385 (1951)
- {12} W.N. LIPSCOMB, Adv. Magn. Res., 2, 137 (1966)
- {13} J. LENNARD-JONES, J.A. POPLE, Proc. Roy. Soc., A202, 166 (1950)
- {14} J.N. MURREL, J. Chem. Phys., 32, 767 (1960)
- {15} A. GOŁEBIEWSKI, Trans. Farad. Soc., 56, 61 (1961)

- {16} T.K. REBANE, J.E.T.P. (USSR), 38, 963 (1960)
Soviet Phys. JETP, 11, 694 (1960)
- {17} J. RIESS, Ann. of Phys., 57, 301 (1970)
J. RIESS, H. PRIMAS, Chem. Phys. Letters (Netherland), 1, 545 (1968)
- {18} J. GUY, M. HARRAND, J. TILLIEU, Ann. de Phys., 3, 26 (1964)
- {19} A. HEGSTROM, W.N. LIPSCOMB, J. Chem. Phys., 45, 2378 (1966)
- {20} J. GUY, J. TILLIEU, J. BAUDET, C.R. Ac. Sc., 246, 574 (1958)
- {21} RUSSEL M. PITZER, J. Chem. Phys., 46, 4871 (1967)
- {22} J-R. DIDRY, Thèse Doctorat, Fac. Pharm. Paris (1963)
- {23} D. BIERENS DE HAAN, Nouvelles Tables d'Intégrales définies, Hafner Publish. C°
JANKE-EMDE-LÖSCH, Tafeln Höherer Funktionen, B.G. Teubner Verlagsgesellschaft
Stuttgart (1960)
Handbook of Chemistry and Physics (1958)
Tables of complete and incomplete elliptic integrals. Cambridge Univ. Press
(1934)
- {24} T. MINT, D. KLEPPNER, N.F. RAMSEY, H.G. ROBINSON, Phys. Rev. Letters, 17,
405 (1966)
- {25} N.F. RAMSEY, Phys. Rev., 78, 690 (1950)
G.F. JEWELL, Phys. Rev., 80, 476 (1950)
- {26} J. MUSHER, Adv. Magn. Res., 2, 177 (1966)
- {27} J.A. POPLÉ, W-G. SCHNEIDER, B. BERNSTEIN, High Resolution NMR, Mc Graw-Hill
Book C°, N-Y., (1959)
- {28} N. TRINAJSTIĆ, Z. Phys. Chem., Leipzig (Germany), 236, 369 (1967)
- {29} RUSSELL M. PITZER, J. Chem. Phys., 41, 2216 (1964) 47, 965 (1967)
- {30} Y. BOUTEILLER, Thèse Doctorat 3° Cycle, Fac. Sc. Paris (1969)
Y. BOUTEILLER, J-R. DIDRY, J. GUY, J. Chim. Phys., 68, 80 (1971)
- {31} J-R. DIDRY, J. GUY, F. CABARET, C.R. Ac. Sc., 257, 1466 (1963)

- {32} C-M. JACKMAN, Appl. NMR Spectroscopy in Org. Chem, Pergamon Press, N-Y, (1964)
- {33} J.A. POPLE, Proc. Roy. Soc., A239, 541 (1957), 550 (1957)
- {34} D. PETERS, J. Chem. Soc., 2003 (1963)
- {35} U. KALDOR, J. Chem. Phys., 46, 1981 (1967)
- {36} J-R. DIDRY, F. CABARET, J. GUY, J. Phys. et le Rad., 23, 65 (1962)
- {37} E. DAYAN, G. WIDENLOCHER, NMR Relaxation in Solids, Proc. XIIIth Colloque Ampère-Leuven (1964)
- {38} E. DAYAN, Thèse Docotrat d'Etat, Fac. Sc. Paris (1965)
- {39} H.A. THOMAS, Phys. Rev., 80, 901 (1950)
- {40} C.A. COULSON, Trans. Farad. Soc., 38, 433 (1967)
- {41} R.H. PITCHARD, C.W. KERN, J.A.C.S., 91, 1631 (1969)
- {42} M. KARPLUS, H.J. KOLKER, J. Chem. Phys., 38, 1263 (1963)
- {43} A.J. RANSIL, Rev. Mod. Phys., 32, 239 (1960), 245 (1960)
- {44} A. SALES, F. CABARET, J. GUY, J. Phys. et le Rad., 23, 258 (1962)
- {45} J.R. DE LA VEGA, H-F. HAMEKA, J. Chem. Phys., 40, 1929 (1964)
- {46} J. BAUDET, J. Chim. Phys., 58, 228 (1961)
- {47} A.C. HURLEY, in H. LUMBROSO. "Les Propriétés électriques des Molécules". C.D.U. Paris.
- {48} R. THOMSON, F.B. DALBY, Canad. J. Phys., 47, 1155 (1969)

Académie de Paris

UNIVERSITE de PARIS VI

II, Quai Saint Bernard - Paris 5

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3e Cycle

tél. 336.25.25 et 325.12.21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : ES SCIENCES
THESE DE : SCIENCES PHYSIQUES

NOM : . . . RAZAFINDRAKOTO

Prénoms : . Edmond

né le 5 Mai 19.26. à TSARALALANA-TANANARIVE Madagascar

1ère THESE : Contribution aux déterminations théoriques des constantes
d'écran magnétique en théorie du champ autocohérent.

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :

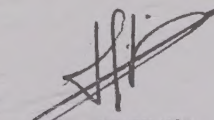


Vu et Approuvé

PARIS, le 13 Janvier 1972

Le Président

de l'Université de PARIS VI


A. HERPIN

